This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

B 430406

TP
377
.M449tr

TRAITÉ

DE LA

FABRICATION DU SUCRE

PARIS — IMPRIMERIE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2.

TRAITÉ

THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE LA

FABRICATION DU SUCRE

COMPRENANT

LA CULTURE DES PLANTES SACCHARINES
L'EXTRACTION DU SUCRE BRUT, LE RAFFINAGE, LE TRAITEMENT DES MÉLASSES
LA DISTILLATION
ET LES OPÉRATIONS RELATIVES AU TRAVAIL DES SALINS ET POTASSES
L'ANALYSE DES MATIÈRES UTILES A LA CULTURE
ET A LA FABRICATION, ETC., ETC.

PAR

E.-J. MAUMENÉ
Docteur ès sciences,
Lauréat de l'Institut, Ancien professeur à la chaire municipale de Reims,
Membre de plusieurs sociétés savantes, etc., etc.

TOME I

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1876
Tous droits réservés.

PRÉFACE

Les ouvrages sur la fabrication du sucre n'offrent pas, jusqu'à présent, au lecteur un aperçu assez étendu des notions chimiques spéciales à cette industrie : le progrès futur me paraît exiger cet aperçu, parce qu'un grand nombre de faits, observés sur le sucre, ont reçu des interprétations très-diverses et peu propres à tirer les esprits de l'indécision. Théoriquement, cette indécision est fâcheuse, car le sucre est d'une extrême importance, en lui-même et par le grand nombre des dérivés qu'il peut fournir. Pratiquement, elle n'est pas moins nuisible : les meilleurs fabricants sont fort souvent embarrassés pour remédier à des accidents de travail dont la Chimie ne leur a pas encore donné l'explication précise, à beaucoup près, et dont il est très-difficile, en pareil cas, d'indiquer le remède.

Il était donc utile de résumer le plus fidèlement possible l'état des connaissances chimiques relatives au sucre, et de mettre les

fabricants, et les chimistes eux-mêmes, plus en état de distinguer ce qui est connu de ce qui ne l'est pas encore, et de chercher sans trouble les perfectionnements de la fabrication, ou l'achèvement des Théories, dans les voies nettement tracées du progrès. On peut dire la même chose de l'alcool produit par la fermentation du sucre.

J'ai écrit le présent Traité dans cette vue : je l'ai composé de deux volumes; le premier, consacré aux notions théoriques, renferme :

Les propriétés du sucre normal;

Celles du sucre inverti et de ses éléments, glucose, etc.;

Un abrégé des propriétés des autres sucres;

Le tableau des phénomènes d'osmose;

Une étude complète des fermentations;

Enfin, l'analyse des sucres, des matières sucrées et alcooliques.

Dans le second volume, uniquement consacré aux travaux pratiques, j'ai résumé :

La culture de la betterave et la fabrication indigène;
La culture de la canne et la fabrication du sucre;
Un abrégé des autres fabrications;
Le raffinage des sucres;
L'osmose;
La distillation et ses produits (potasses, etc.).

Sur ces points comme sur les premiers, j'ai dû beaucoup em-

prunter aux auteurs spéciaux, — français ou étrangers; — j'ai dû consulter des documents innombrables. Nommer tous les auteurs serait impossible. J'espère être absous pour cette impossibilité : elle n'ôte rien, on peut en être sûr, à la vivacité de ma reconnaissance.

Paris, septembre 1876.

TRAITÉ

THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE LA

FABRICATION DU SUCRE

LIVRE PREMIER

CHAPITRE PREMIER

DU SUCRE EN GÉNÉRAL

1. Le *sucre normal*, cristallisable en beaux cristaux, *sucre candi*, cristaux qui peuvent être plus petits et enchevêtrés, *sucre en pain*, offre deux caractères essentiels : la *saveur sucrée*, distincte parmi les saveurs de tous les aliments, et la *faculté de produire de l'alcool* par fermentation. Ces deux caractères, observés dès les premiers temps, même par les personnes le moins disposées à l'étude, ont conduit à reconnaître l'existence de *plusieurs sucres*, parce qu'il existe un certain nombre de corps qui en sont doués, à peu près comme le sucre normal. Le *sucre de raisin* a une saveur sucrée presque égale à celle du sucre normal, et il fermente comme lui en donnant de l'alcool, plus rapidement même. Dans la plupart des fruits on trouve un mélange de ces deux sucres, et l'étude chimique attentive des végétaux à saveur sucrée, de certains produits

animaux, et même des substances dépourvues de toute saveur sucrée, nous a fait connaître un nombre de corps très-rapprochés du sucre normal, ou du sucre de raisin, et doués comme eux des deux caractères fondamentaux du *genre sucre*.

Il y a plus : les sucres peuvent offrir des variétés isomériques, c'est-à-dire dont la composition est la même et les caractères différents, les caractères secondaires, bien entendu. — Le *sucre inverti* paraît formé de trois sucres, le *glucose*, le *chylariose* et l'*inactose* (1), caractérisés par une seule différence, l'action sur la lumière polarisée. Tous les trois ont la même composition ; mais le glucose tourne le plan de polarisation à droite, le chylariose le tourne à gauche, et l'inactose le laisse immobile. Ce sont donc trois variétés isomériques et le nombre des sucres est ainsi rendu plus grand.

2. Les sucres, définis par ce qui précède, existent dans une foule de végétaux, et dans de nombreux produits de la vie animale.

Découvert pour la première fois dans la canne (2), le sucre normal a été trouvé plus tard dans l'érable à sucre, puis dans la betterave, et récemment dans un grand nombre de fruits, même de fruits acides, où l'on avait cru pendant longtemps ne pouvoir le trouver, parce que les acides le changent complétement en *sucre inverti*.

Le sucre inverti peut être extrait d'une foule innombrable de végétaux. Le raisin et les fruits acides en contiennent toujours. Souvent il est réduit à une quantité très-faible, et masqué par les autres produits solubles dont la saveur est forte ; mais une analyse convenable permet de l'isoler, ou au moins de constater sa présence. — Dans certains cas, très-nombreux, il n'existe pas tout formé : l'une de ses parties, le glucose se trouve dissimulé dans une série de combinaisons analogues, appelées *glucosides*, combinaisons dont il

(1) Ce nom très-simple me paraît devoir entrer dans le langage.

(2) La canne est évidemment indiquée par Pline l'Ancien dans ce passage : « Saccharum et Arabia fert, sed laudatius India : est autem mel in arundinibus collectum, gummium modo candidum, dentibus fragile, amplissimum nucis avellanæ magnitudine, ad medicinæ tantum usum. » — Arundinibus est évidemment les roseaux, les cannes d'aujourd'hui. (Lib. XII, § 17.)

suffit de produire l'hydratation pour les dédoubler en glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$, et un autre corps, spécial à chaque combinaison.

Chez les animaux on ne trouve jamais de sucre normal, mais fréquemment du sucre inverti ; l'homme est sujet à une maladie grave, le diabète sucré, caractérisée par la présence du sucre inverti dans l'urine, en quantité de plus en plus grande. Même en état de santé, des traces de ce sucre paraissent exister dans le sang, l'urine, le lait, etc.

3. Les sucres méritent donc une étude attentive à tous les points de vue.

Notre but est d'étudier les moyens d'extraire le sucre normal des végétaux où sa quantité est grande, comme la canne et la betterave, et nous nous bornerions à l'étude de ce sucre normal, si la facilité de son inversion ne nous obligeait à examiner, d'une manière approfondie, tous les détails de cette inversion, où le sucre normal perd la faculté cristalline, propriété la plus utile au commerce. Après cet examen, il nous restera peu de chose à faire : un coup d'œil rapide sur les principales variétés de sucre normal, ou de sucre isomérique avec le sucre inverti, nous permettra de comparer tous les sucres et de bien apprécier le rôle de chacun d'eux, ou de leurs dérivés, dans la fabrication, s'ils venaient à s'y présenter.

4. Le premier volume de cet ouvrage va donc être consacré à l'étude des sucres et de leurs propriétés : Sucre normal, sucre inverti, glucose, etc. Fermentation. Alcools et autres produits qui en résultent. — Analyse des produits sucrés par la saccharimétrie et les méthodes chimiques. Analyse des alcools, des salins, etc.

Le second volume sera tout entier consacré à la fabrication : Culture de la betterave et de la canne. Extraction du jus de ces végétaux, purification et cuisson. Turbinage des grains. Raffinage. — Procédés d'osmose. — Distillation. — Brûlage des vinasses. Fabrication des potasses.

Nous aurons ainsi le tableau complet des propriétés du sucre normal, propriétés utiles à sa fabrication, des propriétés du sucre inverti, nuisibles celles-là et dont le fabricant doit savoir éviter les

effets. Nous en déduirons la meilleure marche à suivre dans une fabrication raisonnée, fabrication à laquelle nous sommes occupé, en ce moment même, d'apporter une modification profonde, chaque jour de plus en plus appréciée. Nous insisterons sur tous les détails, peu connus ou obscurs, afin de provoquer de nouvelles études et de faciliter le progrès, ce qui nous semble devoir être l'objet principal d'un Traité technique.

8. Avant de commencer le tableau des propriétés des sucres, il n'est pas sans intérêt de tracer un court historique de la fabrication du sucre normal depuis l'origine. Le sucre de canne est, comme nous l'avons dit, le plus anciennement connu : le passage de Pline cité dans la note 2 en est la preuve incontestable, confirmée d'ailleurs par Dioscoride et Galien. Théophraste paraît en avoir parlé clairement le premier en disant de la troisième sorte de miel : il existe dans les roseaux.

ἀλλη δὲ εν τοῖς παλαμοις.

Pline semble indiquer leur antiquité d'après Juba : « In quâdam » ex insulis fortunatis ferulas surgere ad arboris magnitudinem, » candidas, quæ expressæ liquorem fundunt potui jucundum. »

Varron parle des cannes en ces termes :

Indica non magnâ nimis arbore crescit arundo;
Illius e tentis premitur radicibus humor.
Dulcia cui nequeant succo contendere mella.

Sénèque dit : « Aiunt inveniri apud Indos mel in arundinum » foliis quod aut ros illius cœli aut ipsius arundinis humor dulcis » et pinguior gignat. »

Lucain cite les Indiens comme :

Quique bibunt tenerâ dulces ab arundine succos.

On croit que le mot sucre dérive du sanscrit *scharkara* (suc doux); les Persans disent *schakar*, les Hindoux *schukur*.

La fabrication resta longtemps imparfaite. Le *sucre en pains*, bien

blanc, bien cristallisé, ne paraît pas avoir été obtenu avant l'année 1500, c'est-à-dire l'époque de la découverte de l'Amérique. A partir de là, des cannes sont cultivées en Andalousie, et Madrid reçoit annuellement de cette province une quantité de sucre assez grande : c'était sans doute une imitation des procédés américains, étudiés par les compagnons ou les successeurs de Christophe Colomb. D'autres auteurs pensent pouvoir attribuer une autre origine au travail des cannes en Europe. On cultivait ces précieux roseaux vers le milieu du XIIe siècle dans l'île de Chypre et dans celle de Sicile. Était-ce une importation de la Perse et de l'Inde? Cette importation s'est-elle étendue en Andalousie? Je ne saurais le décider. Les Portugais au Brésil, les Hollandais après eux, les Français à la Martinique et la Guadeloupe, les Anglais dans le golfe du Mexique, développèrent la culture de la canne, et en obtinrent des cassonnades dont les raffineries européennes firent bientôt du *sucre royal* blanc et pur.

6. L'existence du sucre dans la betterave ne fut pas reconnue avant 1590, où Olivier de Serres écrivait « ... dont le jus qu'elle rend en cuisant est semblable à sirop de sucre (1). » Deux siècles plus tard, en 1747, Margraff, de l'Académie de Berlin, en fit la découverte expérimentale (2). Le premier essai de fabrication eut lieu en 1798, par Achard (fils d'un Français, Charles-François, réfugié en Prusse après la révocation de l'édit de Nantes, et directeur de l'Académie de Berlin) (3). De 1799 à 1812, il dirigea une fabrique montée aux frais du roi près de Steinau. Après un rapport de l'Académie des sciences de France (4), le chevalier de Koppy en construisit une deuxième près de Stehlen, Nathusius une troisième près d'Althaldensleben, une quatrième fut élevée près d'Augsbourg; celle-ci produisait annuellement près de 10 000 kilogr. de sucre. La Bohême et la Saxe suivirent cet exemple, et quelques fabriques y

(1) *Théâtre d'agriculture*, sixiesme lieu, chap. VII.
(2) *Mémoires de l'Académie de Berlin*, 1747.
(3) *Ann. de chimie*, XXX, 299, et XXXII, 163.
(4) Cels, Chaptal, Darcet, Fourcroy, Guyton (de Morveau), Parmentier, Tessier, Vauquelin, Deyeux rapporteur (*Ann. de chimie*, XXXV, 134).

furent établies dès 1802. — Ces premiers travaux donnèrent peu de résultats.

7. « Napoléon Ier » dit Walkhoff « pourrait à juste titre être nommé » le second père de l'industrie du sucre de betterave, et il mérite à » cet égard toute notre reconnaissance. » Animé du désir d'éviter à la France la privation du sucre, amenée par le blocus continental, le fondateur de la dynastie napoléonienne, inspiré peut-être par les vœux de Drapiez, pharmacien à Lille (*Bulletin de la Société d'encouragement*, 20 février 1811), suscita le développement de l'industrie française par des faveurs de tout genre : 1 million de francs aux cultivateurs pour les encourager à cultiver la betterave sur 32 000 hectares (29 mars 1811), la croix d'honneur à Benjamin Delessert pour les sucres de betterave raffinés. L'élan donné à la nouvelle industrie n'eut pas de peine à être soutenu par les résultats mêmes dont elle fut la source. Son développement devint prodigieux en une vingtaine d'années. Dès 1811, Descotils applique la défécation par la chaux, empruntée au travail du sucre de canne ; une émulation des plus actives se montre parmi les savants et les industriels. En même temps que Chaptal, Dubrunfaut, Kuhlmann, Mathieu de Dombasle, esquissent les principes dans leurs ouvrages, Crespel-Dellisse réalise une fabrication profitable dans une fabrique conduite en dehors de l'appui du gouvernement. De toutes parts les imitateurs entreprennent la nouvelle industrie devenue fructueuse. Payen fait adopter le noir animal. Un peu plus tard, l'acide carbonique, essayé par Barruel, est rendu très-pratique par Rousseau et Cail. Puis les efforts de Maumené pour conserver les jus avec de fortes doses de chaux amènent d'un côté les traitements immédiats à ces fortes doses, et les procédés dits de carbonatation, de l'autre la création de râperies lointaines et le transport souterrain des jus chaulés. En moins de soixante années la fabrication annuelle monte à l'énorme chiffre de 450 millions de kilogrammes de sucre, soit au moins 8 milliards de kilogrammes de betteraves, ou 8 millions de tonnes, soit encore, à 30 000 kilogr. à l'hectare, le produit de 267 000 hectares. — Jamais aucune in-

dustrie n'a présenté, en un temps égal, un accroissement aussi prodigieux : de 1 à plus de 110 :

1829.....	4	millions de kilogr. de sucre.
1835.....	40	—
1858.....	200	—
1875.....	450	—

et cela au travers de difficultés et d'obstacles sans nombre.

8. Aujourd'hui l'impulsion de Napoléon Ier s'est étendue à l'Europe entière. Presque partout on fabrique du sucre de betterave. Voici le tableau de la fabrication européenne au 31 août 1875, d'après M. Dureau :

	Nombre de fabriques.	Poids de betteraves (tonnes).	Poids de sucre (grain) (tonnes).	Sucre pour 100 de betterave.	Sucre par fabrique (tonnes).
France.....	555	7 728 800	440 000	5.5 à 6	
Allemagne.....	337	2 753 620	250 000		
Autriche.....	243	1 627 625	120 000		
Belgique.....	168		70 000	5.5 à 6	
Hollande.....	31		30 000	7 (minim.)	800
Italie.....	2			6.00	
Russie.. { Pologne.. / Russie... }	220		130 000	8 à 9	

Pour la France, la quantité de betteraves est évaluée en admettant 100 kilogr. de betteraves pour 1 hectolitre de jus. — L'Angleterre n'a plus de fabrique, celle de Lavenham a été démontée. — L'Espagne n'en a pas non plus. — Les chiffres pour la Russie (nombre de fabriques et production) ne peuvent être garantis).

9. On peut juger de l'importance de l'industrie betteravière par un autre point de vue — celui de l'impôt. Cette industrie, qui avait besoin de la protection du souverain et de l'État en 1805, procure aujourd'hui l'un des premiers revenus du budget : près de 175 millions de francs en 1875. — Le génie de Napoléon a bien placé le million distribué par lui au nom de la France.

ABRÉGÉ

DE LA THÉORIE GÉNÉRALE DE L'ACTION CHIMIQUE

EMPLOYÉE DANS CE TRAITÉ

Devant nous servir, dans le cours du présent ouvrage, de la Théorie générale que nous avons imaginée, nous allons en donner un exposé :

Les lecteurs savent, pour la plupart, l'impossibilité de calculer les actions chimiques avec le seul usage des hypothèses de *substitution*, *atomicité*, etc. — J'ai fait connaître, en mars 1864, à l'Académie des sciences, une Théorie générale de l'action chimique, par laquelle on peut calculer cette action, dans tous les cas possibles, au moyen de deux formules on ne peut plus simples. Voici ces formules :

ACTIONS DE CONTACT

Je désigne par ce nom les actions qui se produisent entre deux corps dont les atomes n'ont pu être mêlés avant d'agir. Par exemple, du mercure versé dans l'acide sulfurique. Les deux corps, pendant tout le temps de leur action, ne se présentent, l'un à l'autre, que par une surface au-dessous de laquelle les atomes de mercure sont seuls, et au-dessus de laquelle les atomes d'acide ne sont pas,

non plus, mélangés à des atomes de mercure. La formule générale de ces actions est :

[c] $$n = \frac{V}{V'}$$

dans laquelle : n représente le nombre des *équivalents en poids*, du premier corps, dont le *volume atomique* est V', qui agissent sur *un* équivalent du deuxième corps, dont le volume est V.

Les volumes V, V' sont calculés en divisant l'équivalent (ou poids atomique) par la densité, à la température de l'expérience.

Voici un exemple : quelle est l'action de l'alcool de vin (alcool diénique — *Maumené*) avec la chaux? L'alcool, $C^4H^6O^2$, a pour équivalent 46, et pour densité 0.795 ; son volume atomique est

$$\frac{46}{0.795} = 57.5 \qquad (1).$$

La chaux a pour équivalent 28. Sa densité n'étant pas moindre de 3.18, son volume atomique est 8.80.

On a donc, pour l'action *réelle* de l'alcool avec la chaux :

[c] $$n = \frac{57.5}{8.8} = 6.53.$$

C'est-à-dire, que 6.53 équivalents de chaux tendent à agir sur 1 équivalent d'alcool. — Ces nombres, multipliés par 2 pour éviter les fractions, donnent 13.06 et 2, et, en négligeant la petite fraction 0.06 :

$$\begin{aligned} 13CaO + 2C^4H^6O^2 &= 2C^4H^5O + 2CaO.HO + 11CaO \qquad (a) \\ &= C^8H^8 \quad + 4CaO.HO + \ 9CaO \qquad (b), \end{aligned}$$

(1) Le volume atomique, calculé ainsi, représente des unités correspondantes à l'unité de poids choisie pour les équivalents, et exprimées en eau. — Si l'unité de poids est le gramme, l'équivalent de l'alcool est 46 grammes, et le volume atomique 57.5 fois le volume du gramme d'eau, ou 57.5 centimètres cubes.

Si l'on adoptait le kilogramme pour les équivalents, on aurait :

Équivalent de l'alcool.....	46 kilogrammes.	
Volume atomique.....	57.5 litres.	etc.

l'action (*a*), la plus faible, est celle qui se produit la première, aussitôt que la chaleur devient suffisante. L'action (*b*) se produit à une plus haute température.

Ces deux équations montrent comment il est difficile d'obtenir l'alcool absolu, pur, au moyen de la chaux. Cette substance est toujours en excès : car 13 équivalents pourraient agir, et il n'y en a que 2 qui puissent être hydratés, ou 4 au plus : dans le premier cas, il se forme un peu d'éther (C^4H^5O), dans le second un peu de tétrène (butylène) C^8H^8. De là l'odeur, un peu irritable que prend l'alcool rendu absolu par la chaux.

ACTIONS DE MÉLANGE

Je donne ce nom aux actions produites par les corps dont les atomes sont mêlés, intimement, au-dessous de la température qui détermine leur action. C'est le cas de toutes les dissolutions. Le sucre, fondu dans l'eau, ne forme qu'un *mélange*, et non un *composé*, car on peut retrouver le sucre par la simple évaporation de l'eau. — C'est aussi le cas d'une dilution des atomes d'un solide dans un liquide, où il ne se dissout pas ; les métaux en poussière atomique, comme on les obtient par réduction des oxydes, nous offrent cette condition. — C'est même, et surtout, le cas de deux solides dont les atomes sont juxtaposés, comme ils le sont dans les sels, par exemple, où les atomes de base sont *isolés*, au moment de la décomposition par la chaleur, mais encore *juxtaposés*.

La formule générale de ces actions est :

M $$n = \frac{E}{E'}$$

dans laquelle n représente le nombre des équivalents de l'un des corps, dont l'équivalent est E', qui agissent sur *un* équivalent de l'autre corps dont l'équivalent est E.

Prenons un exemple :

Quelle est l'action du sucre avec le permanganate de potasse ?

Les deux corps sont solubles dans l'eau et peuvent être mêlés intimement avant d'agir. Il suffit de tenir les deux solutions au-dessous de + 15°, à 0° si l'on veut, et de verser le permanganate dans le sucre. La couleur de ce dernier ne subit aucun changement. Si on laisse alors monter la température, on voit la couleur tourner au jaune, puis au brun noir, et le liquide se prend en un caillot comparable à celui du sang, avec un dégagement de chaleur qui peut être de 30° à 50°, suivant la concentration (20 à 10 parties d'eau); il serait donc dangereux avec des liqueurs saturées.

L'équivalent du sucre est.....	171
Celui du permanganate.....	158

on a donc :

M

$$n = \frac{171}{158} = 1.08.$$

Ce quotient 1.08 montre que l'action a lieu entre 1 équivalent de sucre et un peu plus de 1 équivalent de permanganate. Il est facile de voir qu'en prenant les nombres exacts ils sont :

	108	de permanganate pour	.....	100	de sucre.
Ou avec une erreur légère.	110	—	.....	100	—
Et en simplifiant.....	11	—	.....	10	—

Prenons ces nombres, nous aurons l'équation :

$$10C^{12}H^{11}O^{11} + 11Mn^2O^7KO = 9C^{12}H^{11}O^{15}KO + 2C^6H^5O^9KO + HO + 11Mn^2O^3 \quad (a);$$

en pareil cas, cette équation *peut être considérée* comme la somme des deux équations :

$$9C^{12}H^{11}O^{11} + 9Mn^2O^7KO = 9C^{12}H^{11}O^{15}KO + 9Mn^2O^3 \quad (b)$$
$$1C^{12}H^{11}O^{11} + 2Mn^2O^7KO = 2C^6H^5O^9KO + 2Mn^2O^3 \quad (c).$$

Mais dans les idées admises, les deux équations (*b*) et (*c*) ne sont pas *nécessairement* simultanées : elles le sont dans ma Théorie. — *Même avec un excès de sucre*, elles sont nécessaires, et c'est ce que confirme l'expérience. Je ne saurais trop appeler l'attention du lecteur sur ce caractère de ma Théorie : l'immense importance de toutes ses indications est liée à ce caractère.

L'équation (*a*) indique la formation de deux acides : on verra dans ce volume comment on les obtient.

Prenons un deuxième exemple :

Quels sont les produits de la décomposition de l'acétate de potasse par la chaleur? Ce sel desséché contient :

$$C^4H^3O^3 = 51$$
$$KO \quad = 47$$

à la température de sa décomposition, il peut être considéré comme un simple mélange, et l'on a :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{51}{47} = 1{,}08. \quad \text{soit } 1{,}1.$$

$$11KO + 10C^4H^3O^3 = 10CO^2KO + 9C^3H^3O + KO.HO + C^3H^2$$

le onzième $C^4H^3O^3$ *libre* donne, en partie, avec KO.HO,

$$= KO.CO^2 + C^3H^3O + HO.$$

Comparons cette décomposition avec celle de l'acétate de soude; Dans ce sel, au lieu de KO, se trouve NaO = 31 :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{51}{31} = 1{,}67 \text{ ou } \frac{5}{3}$$

$$5NaO + 3C^4H^3O^3 = 3NaO.CO^2 + 2NaO.HO + C^3H^3O + 2C^3H^2$$

les deux $C^4H^3O^3$ *libres* donnent avec 2NaO.HO

$$= 2NaO.CO^2 + \qquad 2C^3H^3O + 2HO.$$

Ainsi 11 équivalents de $C^4H^3O^3KO$ ne donnent, avec $10C^3H^3O$, pas plus de $1C^3H^2$
5 — $C^4H^3O^3NaO$ — $3C^3H^3O$ et $2C^3H^2$.

Dans les deux exemples C^3H^2, *naissant* en présence de HO, peut s'y unir en partie et augmenter C^3H^3O; cela dépend de la *rapidité de la chaleur*. En général, une partie échappe, le rendement en acétone n'est pas régulier. De plus, une partie de C^3H^2 peut donner $C + C^2H^2$; l'acétone est donc moins abondant, et moins pur, avec l'acétate de soude, contrairement aux principes admis et à la prétendue ressemblance des sels de potasse et de soude. C'est encore là un caractère essentiel de ma Théorie de faire comprendre la dissemblance d'action de la chaleur sur des sels de même acide.

Parmi les corollaires de la loi des actions de mélange, il faut citer le suivant dont nous ferons souvent usage :

Lorsque l'un des deux corps *en présence* est en grand excès, la première action ayant eu lieu, à poids égaux, l'action secondaire peut continuer, et elle est soumise à la même loi. Soit A le premier corps, B le deuxième, celui dont il y a un excès.

La première action, à poids égaux, est produite par :

n équivalents de A.... ou n A
et r — B..... ou r B.

L'action secondaire aura lieu entre la première masse ainsi formée, $n\mathrm{A} + r\mathrm{B}$, et un poids égal du corps en excès ; ce poids égal est $2r\mathrm{B}$ et il se produit un composé $n\mathrm{A} + 3r\mathrm{B}$.

Une action tertiaire peut encore avoir lieu entre la masse secondaire $n\mathrm{A} + 3r\mathrm{B}$ et un poids égal de B, qui est évidemment le double du précédent ou $4r\mathrm{B}$. De là résulte un troisième composé $n\mathrm{A} + 7r\mathrm{B}$. Et ainsi de suite.

La série des quantités de B est donc :

Action primaire.....	r B
— secondaire.....	$3r$ B
— tertiaire.....	$7r$ B

C'est-à-dire que les termes vont en augmentant de 2, 4, 8, 16 rB, ou rR multiplié par les puissances successives de 2.

Nous en verrons plusieurs exemples.

Tous les faits peuvent être calculés, et, par conséquent, *expliqués et prévus*, par les deux formules générales dont on vient de lire les exemples. Pour plus de détails, je prie le lecteur de se reporter aux *Petites Annales de chimie*, que je publie dans les *Mondes*, de M. l'abbé Moigno, depuis le 25 avril 1872, — au *Bulletin de la Société chimique*, et aux *Comptes rendus*, depuis 1864.

CHAPITRE II

DU SUCRE NORMAL

10. Le sucre est facilement cristallisable. Le sucre candi du commerce en donne tous les jours la preuve. En dehors des chapelets de cristaux enchevêtrés produits par les fils (voir la préparation, deuxième volume, *Raffinage*), il se forme de beaux cristaux isolés dans les intervalles. Les cristaux de ce genre sont toujours obtenus en ajoutant au sirop une substance pectique; les gelées non acides, la gelée de pommes entre autres, procurent aisément ce résultat. Conservées dans l'étuve à + 35° environ, il s'y forme des cristaux magnifiques, à des distances presque égales, dans toute la masse.

La forme primitive des cristaux est le prisme clinorhombique ou prisme oblique (fig. 1 et 2) avec les angles :

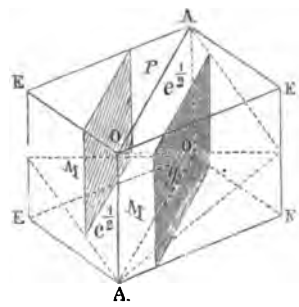

FIG. 1.

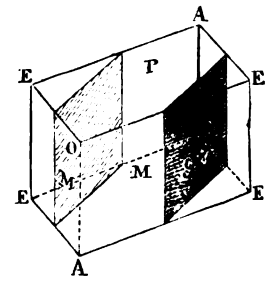

FIG. 2.

M. M.....	78° 28′	(1)	101° 32′
M. P.....	98° 30′		
M. *g*′.....	129° 14′		angle des axes 76° 44′
P. *g*′.....	103° 30′		*a* : *b* : *c* :: 0.7952 : 1.0000 : 0.7000

(1) Rammelsberg, *Kryst. Chemie* (1855), p. 397; voy. aussi : Hankel, *Ann. de Poggendorff*, XLIX, 495. — Wolff, *Journ. für praktische Chemie*, XXVIII, 129. — H. Kopp, *Enleit in die Krystallog.*, 294 et 392.

Les modifications sont hémiédriques; la principale est $e\frac{1}{2}$, face toujours développée, parfois plus que P même, et simulant un dôme avec cette base. On observe aussi a' et o', et de petites facettes rhomboïdales en k. (Voy. note A, à la fin du volume.)

11. La densité du sucre est très-grande. Elle a été étudiée par plusieurs observateurs qui ont donné des nombres peu concordants :

D'après Hassenfratz, elle serait de...	1.408		(1)
Brisson.....	1.606		(2)
Dubrunfaut.....	1.630		(3)
Walkhoff.....	1.623		(4)
Biot.....	1.58933		(5)
De Marignac.....	1.59		(6)
Joule et Playfair.....	1.598 à	+ 3°,9	
H. Kopp.....	1.580	+ 15°	
Gerlach.....	1.5813	+ 17°,5	

Le premier nombre, celui de Hassenfratz, paraît avoir été calculé comme densité apparente pour le sucre commercial. On ne peut le regarder comme donnant la densité vraie. Les autres présentent des différences trop grandes non-seulement pour la science, mais même pour les applications.

Toutefois, parmi ces déterminations, celle de Joule et Playfair offre des garanties très-fortes; le talent des deux auteurs est bien connu. Les autres peuvent difficilement inspirer la même confiance, par divers motifs dont j'ai le regret de ne pouvoir parler ici.

Il m'a paru nécessaire d'essayer une détermination nouvelle. Voici ce que j'ai trouvé pour la température de + 15° (dans les parties volatiles de pétrole) : 1.5951.

La détermination faite par Joule et Playfair est presque identique

(1) *Ann. de chim.*, XXVIII, 15. — Moyenne de 1.485 et 1.332.
(2) *Bulletin de pharmacie*, I, 516.
(3) *Art de fabriquer le sucre*, 1825, p. 76.
(4) *Traité de fabrication*, 1870, I, p. 517.
(5) *Ann. de chim. et de phys.* [3], X, 287.
(6) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXII, 437.

avec la mienne, et je me félicite grandement d'être d'accord avec les savants physiciens qui ont pris une part si élevée aux recherches concernant la théorie mécanique de la chaleur. Il m'est permis d'espérer que les lecteurs trouveront dans cet accord une caution presque indiscutable de l'exactitude de mes tableaux § 25 et 26.

12. Cette densité conduit à une remarque des plus singulières. Dans beaucoup de circonstances, le sucre se comporte comme un simple hydrate de carbone (1) (ou $C^{12}+11HO$) et il n'est pas sans intérêt de se demander quelle est sa densité théorique dans cette hypothèse. On a :

1° En supposant que l'eau conserve sa densité ordinaire, et que la combinaison ait lieu sans condensation ni dilatation :

$$\underset{\text{Eau.}}{\frac{99^{gr}}{1}}+\underset{\text{Carbone.}}{\frac{72^{gr}}{x}}=\underset{\text{Sucre.}}{\frac{171^{gr}}{1.5951}}=107^{cc},2,$$

on tire facilement de cette équation la densité du carbone $x=8.780$, c'est-à-dire une densité très-supérieure à celle du diamant.

2° En supposant que le carbone ait, dans le sucre, la densité du diamant (2) :

$$\frac{99^{gr}}{x'}+\frac{72^{gr}}{3.53}=\frac{171^{gr}}{1.5951}=107^{cc},2,$$

équation d'où l'on tire $x'=1.141$.

C'est-à-dire que l'eau présenterait ainsi la densité ordinaire 1.00×1.141.

De toute hypothèse, il résulte que la condensation des éléments du sucre est très-forte. On peut faire, sur le groupement molécu-

(1) Ce mot hydrate, très-défectueux dans le cas du carbone, ou des corps simples, devrait être remplacé par celui d'*hydrure*, si ce mot n'était pas employé pour l'hydrogène ; ne pourrait-on pas dire aquate au lieu d'hydrate, et aquure pour les composés où l'eau fonctionne plutôt comme corps simple que comme acide. Le sucre serait un aquure de carbone.

(2) Comme il l'a dans beaucoup d'autres corps organiques (Maumené, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LIX, 1809).

laire, beaucoup de suppositions diverses; mais toutes sont impuissantes à expliquer cette condensation.

C'est une lacune fâcheuse, car la grande condensation des éléments du sucre est la cause des décompositions faciles dont la science n'a pas encore le secret, et dont l'industrie est, chaque jour, exposée à souffrir.

13. La chaleur les dilate, entre 0° et 100°, du neuvième de leur volume. — Leur chaleur spécifique est 0.301.

14. L'action chimique de la chaleur sur le sucre est on ne peut plus digne d'attention. Le temps pendant lequel on expose le sucre à cette action exerce une influence dont on n'a pas beaucoup d'exemples.

Du sucre candi très-blanc, très-pur, exposé sur le couvercle d'une chaudière, ou dans une capsule, chauffée par la vapeur d'eau, n'éprouve, même en quelques heures, aucune altération. Il perd seulement les traces d'eau que sa surface avait pu condenser; il se sèche, et rien de plus.

Mais l'enferme-t-on dans un tube de verre scellé à la lampe, et plonge-t-on ce tube dans l'eau bouillante pendant plusieurs jours, bientôt le sucre jaunit, et passe, peu à peu, au rouge hyacinthe en perdant sa forme cristalline et devenant vitreux. La coloration est déjà très-accusée en vingt-quatre heures; il ne faut pas plus de trois cent cinquante à trois cent soixante heures pour la fusion complète. Le pouvoir rotatoire diminue en même temps et se réduit à 0°.

A une température plus haute, dans l'eau d'un générateur à 5 atmosphères, par conséquent de 153° à 155°, en cent quarante-cinq heures, à très-peu près, le sucre se change en une masse brun noir, qui paraît un mélange d'acide ulmique, $C^{12}H^{6}O^{6}$, de caramélin $C^{12}H^{4}O^{4}$, et d'acide acétique $C^{4}H^{4}O^{4}$.

Ces décompositions ne sont pas dues à des traces d'eau, dont le sucre serait imprégné à la surface, ou par suite de l'entrée des produits de combustion du gaz au moment de la fermeture des tubes à la lampe. Toutes les précautions ont été prises. Il y a plus, des tubes

dans lesquels on avait introduit un centième d'eau (200 gr. candi, 2 gr. d'eau) n'ont pas offert l'altération du sucre aussi rapidement que ceux où le sucre était seul. (Maumené.)

Lorsqu'on chauffe le sucre, aussi rapidement que possible, à + 160° dans un creuset de platine, on observe d'abord la fusion avec perte de la forme cristalline, du pouvoir rotatoire et du goût sucré, sans coloration notable, si l'on a opéré avec des précautions convenables; avec coloration, plus ou moins intense, dans le cas contraire. [Berzelius (1), Gelis (2).]

On peut même constater une décomposition intéressante, exprimée par la formule :

$$2C^{12}H^{11}O^{11} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Saccharide.}}$$

il se formerait du glucose et un corps dépourvu des propriétés générales des sucres, c'est-à-dire du pouvoir rotatoire et de la propriété de fermenter. Gelis, qui l'a obtenu le premier, le nomme saccharide.

Le sucre vitreux (sucre d'orge) peut revenir à l'état cristallin dans un temps plus ou moins long; « en quelques jours sa surface com-
» mence à se ternir et se couvre d'une pellicule cristalline, qui
» continue à s'accroître jusqu'à ce que la tablette de sucre d'orge
» soit entièrement cristallisée; alors elle a perdu une partie de sa
» transparence, et l'on voit qu'elle est transformée en plusieurs
» groupes arrondis de cristaux aiguillés rayonnants qui sont, le plus
» souvent, séparés par des espaces vides ou lacunes qui n'existaient
» pas auparavant, d'où il suit que les molécules se sont formées et
» mues, les unes vers les autres, dans le sein même et aux dépens
» d'une substance dure et compacte : circonstance qui semblait de-
» voir opposer une résistance insurmontable à leur arrangement
» régulier. Ce sucre d'orge, ainsi cristallisé, est beaucoup plus fra-
» gile qu'il n'était auparavant... Dans l'huile de térébenthine, on a

(1) *Traité de chimie.*
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3] LVII, 234.

» eu le même résultat. » Tels sont les termes dont Braconnot s'est servi; leur exactitude est parfaite (1).

On peut, avec des précautions, porter le sucre jusqu'à +180° sans l'amener à la décomposition ignée. Mais un peu plus haut, à 190°, il éprouve cette décomposition, dégage de l'eau, puis des corps odorants, et, si l'on maintient la température, il devient tout entier brun noir et insoluble dans l'eau. Le mélange de produits solubles et insolubles, formé quand on opère avec peu de précaution, porte dans le commerce le nom de *caramel.*

Cette action de la chaleur sur le sucre a été l'objet d'une étude attentive de Gelis, qui s'est attaché à opérer comme dans la préparation industrielle du caramel pour connaître surtout la nature de ce produit. 40 kil. de sucre étaient chauffés, dans une bassine de tôle de 100 lit., sur un bain de métal dont la température est soigneusement tenue à 210°, pour donner au plus celle de 180° au sucre. On réussit de cette manière à ne pas dépasser la perte de 10/100 d'eau à +180°, après laquelle le sucre est à peu près transformé en *caramélane* très-soluble dans l'eau, déliquescente, inodore, d'une amertume prononcée. On peut l'obtenir, par évaporation, en masse gommeuse, brune ou jaune doré, cassante. — A 190° elle dégage encore de l'eau et devient un mélange de caramélène et caraméline. Elle était $C^{12}H^{9}O^{9}$ après une perte de 10.5/100, elle devient caramélène $C^{12}H^{8}O^{8}$, et caraméline $C^{12}H^{6}O^{6}$ (?). La caramélène est soluble dans l'eau, la caraméline ne l'est pas : mais toutes deux seraient solubles dans l'alcool à 85° (2).

En augmentant un peu la température, l'auteur serait arrivé au *caramélin* dont j'ai signalé l'existence en 1855 (§ 91). Et de son étude ainsi complète, les fabricants de caramel peuvent tirer des conséquences utiles : principalement ne pas chauffer le sucre sans précaution.

15. Au-dessus de 200°, la décomposition devient plus profonde; il se dégage des gaz de la formule $C^{2m}H^{2n}$ condensables par le brome;

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XVI, 427.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LII, 352.

d'autres de la formule $C^{2n}H^{2n-2}$, de l'oxyde de carbone CO, de l'hydrogène; une quantité de liquide aqueux, acide, dont le poids atteint 57 centièmes de celui du sucre et qui neutralise 33 centièmes de ce même poids de carbonate potassique. Une addition d'eau sépare un peu d'un liquide huileux. Enfin il reste près de 25 centièmes d'un charbon noir et très-brillant.

Ce charbon est d'une combustion très-difficile, surtout quand on a chauffé fortement. (Voy. *Bull. de pharm.*, III, 49.)

Un des produits de la distillation du sucre est l'aldéhyde $C^4H^4O^2$. A. Voelckel a recueilli la portion volatilisable à +30°; neutralisée par du carbonate de soude et rectifiée ensuite sur du chlorure de calcium, puis traitée par le gaz ammoniac sec, elle donne bien « des cristaux incolores offrant tous les caractères de l'aldéhydate d'ammoniaque » (1).

16. L'électricité ne paraît pas agir sur le sucre tant qu'elle n'élève pas sa température à 180°. — Le sucre est un conducteur médiocre.

17. La lumière ne cause aucune altération du sucre.

Quand elle est polarisée, le sucre dévie son plan de polarisation vers la droite de l'observateur. (Voy. *Analyse*, — *Saccharimétrie optique*). Le sucre dégage de la lumière quand on le frappe dans l'obscurité.

18. L'oxygène sec et froid n'a pas d'action avec le sucre; il en est de même de l'air, dont la seule influence vient de l'humidité : le sucre l'absorbe et tombe en déliquescence; toutefois une solution de sucre, acidulée, bouillante dans l'air confiné, absorbe de l'oxygène et produit de l'acide monédique (formique) :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + O^{12} = 6C^2H^2O^4 \qquad (2).$$

A une température élevée le sucre peut brûler facilement comme l'ont trop montré les incendies des magasins de sucre. Il faut prendre des précautions contre ce danger, et ne pas laisser des corps trop

(1) *Journal de pharmacie* [3], XXVI, 159.
(2) Malaguti, *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIX, 412.

inflammables dans le voisinage des magasins. Pour brûler complétement, le sucre n'a pas besoin de beaucoup plus de son poids d'oxygène :

$$\underset{171}{C^{12}H^{11}O^{11}} + \underset{192}{24\,O} = 12CO^2 + 11HO.$$

171 kil. de sucre peuvent être complétement brûlés, en acide carbonique et eau, par 192 kilogr. d'oxygène. — Soit pour 100 de sucre 112.3 d'oxygène.

Ce poids d'oxygène peut être fourni par 485.5 mètres cubes d'air.

Une solution étendue de sucre, avec un peu de chaux, placée sous une couche d'essence de térébenthine dans un flacon, absorbe de l'oxygène et produit un peu d'oxalate de chaux; du sucre se retrouve après l'expérience (1).

Le sucre est modifié par l'oxygène dont les oxydants peuvent lui faire l'abandon; nous verrons ces actions dans les pages suivantes.

19. Le chlore n'a pas d'action à froid sur le sucre. J'en ai conservé onze mois sans aucune altération appréciable. A la longue un peu d'acide chlorhydrique prend naissance, et aussitôt le sucre paraît donner tous les faits d'inversion et de caramélisation, dont nous donnerons les détails en parlant des effets de l'acide chlorhydrique.

A une température élevée on peut obtenir de l'acide ulmique, du *caramélin* (voy. *Analyse*, *Action du bichlorure d'étain*), ou même une carbonisation complète.

$$C^{12}H^{11}O^{11} + Cl = HCl(HO)^6 + O + \underbrace{C^{12}H^4O^4}_{\text{Caramélin.}}$$

$$C^{12}H^{11}O^{11} + 5Cl = 5HCl(HO) + HO + 2CO^2 + CO + 9C.$$

L'acide ulmique est formé par une action *latérale* de l'acide et du sucre.

Avec le concours de l'eau le chlore donne un acide oxygéné, l'acide hexénique $C^{12}H^{12}O^{14}$. On l'obtient en saturant de chlore gazeux

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LVIII, 432.

une solution étendue de sucre, ce qui dure plusieurs jours, chassant l'excès par un courant d'air, et versant le liquide chaud dans une bouillie d'oxyde d'argent jusqu'à neutralité (1). On filtre, on traite par HS, et après une nouvelle filtration on fait évaporer au bain d'eau jusqu'à l'état de sirop. On neutralise par la chaux, dont le sel cristallise en quelques jours, — ou par PbO qui donne aussi un sel, mais non cristallin.

20. Le brome produit des actions semblables.

21. L'hydrogène pur et sec n'a aucune action sur le sucre.

Abandonné par des liquides, au sucre dissout, l'hydrogène peut s'unir avec le sucre, et un équivalent d'eau, pour former de la mannite.

$$C^{12}H^{11}O^{11} + HO + 2H + = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Mannite.}}$$

On produit cet effet dans les laboratoires au moyen du potassium, ou du sodium, dont on modère l'action en les alliant à du mercure. — De l'eau sucrée au 1/10 où l'on fait tomber de l'alliage 8Hg+Na donne promptement de la mannite. Dans quelques fermentations, l'hydrogène est fourni par les corps mêlés au sucre, et donne le même résultat.

Réciproquement la mannite reproduit, non du sucre, mais du glucose, sous l'influence de l'oxygène de l'air :

$$C^{12}H^{14}O^{12} + 2O = C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO.$$

Le sucre trouvé dans la manne vieillie s'y est formé de cette manière (2).

22. Le phosphore et le sucre ont une action profonde. Vogel a mêlé du sucre et du phosphore en poudre dans un flacon hermétiquement fermé, puis le mélange fut exposé aux rayons solaires. Après vingt-quatre heures, le mélange devint rouge, puis noir

(1) *Bulletin de la Société chimique*, XIV, 264.
(2) *Comptes rendus*, XXXIV, 114.

comme du charbon et d'une consistance gluante. Les mêmes effets se produisent dans l'obscurité, mais plus lentement. Une partie de la masse noire dissoute et jetée sur un filtre y laisse un corps noir (à cette époque on le regardait comme *oxyde noir de carbone*); elle passe brune, très-acide, peu sucrée, précipite abondamment l'eau de chaux et l'azotate d'argent en noir. Vogel conclut : formation d'acide phosphoreux aux dépens du sucre, et séparation du carbone; élimination d'eau du sucre, puisque la masse est devenue liquide.

Cette action mérite une nouvelle étude : ce n'est pas du carbone qui est séparé, mais très-probablement du caramélin $C^{12}H^4O^4$; l'absorption d'oxygène, pour produire l'acide hypophosphoreux, correspond à une séparation d'hydrogène qui a besoin d'être expliquée (1).

23. Les métaux et le sucre ont peu d'action à froid. Les métaux alcalins chauffés modérément, à 150°, avec un excès de sucre, en dégagent de l'hydrogène et produisent des matières ulmiques. K donne $C^{12}H^6O^6$. Na a une action plus profonde.

Avec le concours de l'eau, le fer produit une action intéressante d'après Gladstone (2) :

« Lorsqu'on plonge un morceau de fer dans une solution de sucre » de canne bien pur, et qu'on place le tout dans un endroit un peu » chaud, où l'air ait un accès facile, on voit le métal se ronger dans » la partie qui correspond à la surface liquide, tandis que celle qui » est complétement immergée reste inattaquée pendant un temps » considérable. La solution contient alors du protoxyde de fer qui, » en absorbant l'oxygène de l'air, passe à l'état de sesquioxyde, et » se dépose sous forme d'une poudre rouge. L'action paraît ainsi » continue, et il semble que la matière organique n'agisse que pour » transporter l'oxygène sur le fer, ce qui explique comment une » petite quantité de sucre peut détruire une quantité considérable, » et pour ainsi dire indéfinie, de ce métal. » L'auteur constate la formation d'un composé $C^{12}H^{11}O^x$. FeO, précipitable par l'alcool, so-

(1) Vogel, *Journal de pharmacie*, I, 166.
(2) *Journal de pharmacie* [2], XXVII, 376.

luble dans l'eau, décomposable par HS en FeS noir, séparable par le filtre, HO et un composé insipide, ou doué seulement d'un « léger arrière-goût de fer », et « d'une acidité incontestable »; cette « substance acide » est capable de dissoudre l'oxyde de fer récemment précipité.

L'acide formé dans cette circonstance, et dont l'auteur n'a pu reconnaître la nature, est l'un de ceux dont j'ai fait la découverte dans l'action du sucre et du permanganate de potasse. C'est le moins oxygéné, l'acide hexépique $C^{12}H^{12}O^{16}$, dont le sel de protoxyde contient 15.5 de ce protoxyde et 84.5 acide anhydre. Gladstone a obtenu 17.2, ce qui lui a fait penser que le composé renferme du sucre. $C^{12}H^{11}O^{11}$, FeO représente 17.39 de protoxyde; mais deux expériences achèvent de prouver l'existence d'un acide : la première a consisté dans l'action du fer et du sucre hors du contact de l'air; elle est nulle, en trois mois il ne se dégage pas trace de gaz. La seconde a été faite en mettant le sucre et le protoxyde *naissant* en présence : le protoxyde ne se dissout pas. Il est donc certain que l'oxygène de l'air est absorbé, ce qui conduit à l'acide $C^{12}H^{12}O^{16}$ par absorption de O^4+HO.

Toutefois je n'ai pas encore eu le temps de vérifier cette composition. Peut-être a-t-on un acide moins oxygéné, $C^{12}H^{12}O^{14}$, formé par $C^{12}H^{11}O^{11}+O^2+HO$, comme dans l'action du chlore. Le sel de protoxyde contiendrait 16.14 de FeO. Le sujet mérite une nouvelle étude.

24. La solubilité du sucre dans l'eau est très-grande; déjà même à la température ordinaire (+15°). J'ai trouvé que 100 grammes d'eau pure peuvent dissoudre jusqu'à trois fois leur poids, ou 300 grammes de sucre candi. La densité du sirop approche alors de 1.400. Il faut dire que le véritable chiffre est difficile à fixer, parce que ce sirop, comme presque tous les liquides analogues, peut tenir le sucre en *surfusion*. Toutefois je crois pouvoir indiquer ce terme comme très-approché.

La relation entre la densité d'une solution aqueuse de sucre et son quantum de sucre sec est très-utile à connaître. Plusieurs chi-

mistes, français et étrangers, ont donné des tables qui m'ont paru, après mûr examen, présenter des défauts nombreux : 1° elles sont calculées en admettant que le sucre et l'eau se dissolvent sans que la somme de leurs volumes soit changée ; 2° on a admis pour le sucre dans le calcul, tantôt la densité 1,61, simplification de 1,606 donnée par Brisson, tantôt la densité 1,63 donnée par Dubrunfaut ; 3° les tables se rapportent à l'eau et au sucre *purs ;* personne n'a essayé la comparaison de cette solution avec celle du sucre inverti, qui existe en grande quantité dans les produits de fabriques ou de raffinerie, pour lesquels les tables sont employées ; 4° enfin on a calculé les tables en admettant l'état sirupeux jusqu'aux plus hautes densités, sans tenir compte de la quantité du sucre cristallisé qui existe toujours au-dessus de 1,400 et même 1,380.

Il m'a semblé nécessaire de vérifier tous les éléments de ces tables, et de dresser des tables nouvelles en utilisant toutes les connaissances acquises aujourd'hui. Voici les résultats de cette longue étude :

1° Nous avons vu plus haut que la densité du sucre candi à + 15° est un peu plus faible que toutes celles qui avaient été utilisées précédemment ; elle est seulement 1,595, nombre que j'ai employé dans tout ce qui va suivre.

2° Il n'est pas tout à fait exact que le sucre et l'eau, purs tous deux, se dissolvent sans changement de volume. J'ai trouvé que le changement atteint 1,37 millième à très-peu près (ou 137 centmillièmes). En outre, mes expériences, que je crois exactes, conduisent à une indication que je crois nouvelle : c'est que la densité est augmentée pour les dissolutions faibles, et diminuée pour les dissolutions fortes. La dissolution *moyenne*, celle qui ne présente ni augmentation ni diminution de densité, est faite, à très-peu près, de poids égaux de sucre et d'eau. Cette confirmation de l'une des deux grandes Lois théoriques que j'ai découvertes résulte des expériences suivantes :

POIDS du sucre dissous dans 100 d'eau.	VOLUMES				
	du sucre.	de l'eau.	total *c*	observé *o*	différences *c—o.*
9.406	5cc8988	100cc08751	105cc9863	105.8765	+ 0.1098
74.434	46 6670	id.	146 7545	146.5490	+ 0.2055
144.288	90 4630	id.	190 5508	190.8082	— 0.2574
204.907	128 4679	id.	228 5554	228.5642	— 0.0088

Ainsi les densités des solutions où le poids de l'eau surpasse celui du sucre sont plus grandes que le calcul ne l'indique, et le contraire a lieu pour les solutions où le poids du sucre est le plus grand. La différence n'est très-grande en aucun cas, mais elle l'est assez pour ne pas laisser de doute ; la première expérience seule n'a peut-être pas toute l'exactitude des trois autres ; pour elle, peut-être n'ai-je pas à prétendre avoir obtenu le vrai chiffre, parce qu'elle a été faite en mêlant une dissolution plus forte (la deuxième) avec une certaine quantité d'eau, ce qui accumule des chances d'erreur plus nombreuses. Mais les trois autres expériences résultent d'une addition directe de l'eau pure à du sucre candi soigneusement desséché ; et j'ai mis tant de soin à les exécuter que je les crois exactes, en tout cas entachées d'une erreur beaucoup plus faible que la différence qu'elles signalent.

La deuxième indique une augmentation de densité de 1,37 millième.

La troisième indique une diminution de 0,65 millième.

25. Toutefois ces résultats montrent qu'on peut, sans erreur notable, calculer la table de relation entre la densité des dissolutions sucrées et leur quantum de sucre, sans tenir compte des changements observés dont je viens de parler. Je vais donner cette table, en faisant remarquer qu'elle ne peut pas dépasser la densité 1,400, parce qu'alors le sirop contient du sucre cristallisé.

DENSITÉS.	POIDS du sucre dans 1 litre.	POIDS de l'eau dans 1 litre.	QUANTUM du sucre pour 100.	DENSITÉS.	POIDS du sucre dans 1 litre.	POIDS de l'eau dans 1 litre.	QUANTUM du sucre pour 100.
1000	0.	1000.000		1260	698.292	561.708	55.420
1010	29.108	980.892	2.882	1270	725.060	544.940	57.091
1020	55.875	964.125	5.478	1280	751.827	528.173	58.737
1030	82.642	947.538	8.024	1290	778.595	511.405	60.356
1040	109.410	930.590	10.520	1300	805.362	494.638	61.951
1050	136.177	913.823	12.969	1310	832.129	477.871	63.521
1060	162.945	897.055	15.372	1320	858.897	461.103	65.067
1070	189.712	888.288	17.730	1330	885.664	444.336	66.591
1080	216.479	863.521	20.044	1340	912.432	427.568	68.092
1090	243.247	846.753	22.316	1350	930.199	410.801	69.570
1100	270.014	829.986	24.547	1360	965.966	394.034	71.027
1110	296.781	813.219	26.737	1370	992.734	377.266	72.462
1120	323.549	706.451	28.888	1380	1019.501	360.499	73.877
1130	350.316	779.684	31.001	1390	1046.269	443.731	75.271
1140	377.084	762.916	33.078	1400	1073.036	326.964	76.145
1150	403.851	746.149	35.118	1410	1099.803	310.197	78.000
1160	430.618	729.382	37.122	1420	1126.571	283.429	79.336
1170	457.386	712.614	39.093	1430	1153.338	276.662	80.653
1180	484.153	695.847	41.030	1440	1180.106	259.894	81.952
1190	510.921	679.079	42.935	1450	1206.873	243.127	83.233
1200	537.638	662.312	44.807	1460	1233.640	226.360	84.455
1210	564.455	645.545	46.650	1470	1260.408	209.592	85.742
1220	591.223	628.777	48.461	1480	1287.175	192.825	86.971
1230	617.990	612.010	50.243	1490	1313.943	176.057	88.184
1240	644.758	595.242	51.997	1500	1340.710	159.290	89.380
1250	671.525	578.475	53.722				

26. Il est souvent utile d'apprécier rapidement la quantité de sucre contenue dans une solution aqueuse, la *richesse d'une eau sucrée*, d'après sa densité. Plusieurs auteurs ont donné des tables qui présentent entre elles des différences assez notables (1). J'ai déduit de mes expériences une table nouvelle dont on peut faire usage avec confiance; en voici tous les chiffres :

(1) L'ingénieur Chevalier, Balling, Niemann, Brix, etc.

Centièmes de sucre.	DENSITÉS.	Différences.	Centièmes de sucre.	DENSITÉS.	Différences.	Centièmes de sucre.	DENSITÉS.	Différences.
1	1002.86	3.77	26	1106.59	4.56	51	1234.32	5.66
2	1006.63	3.78	27	1111.19	4.60	52	1240.03	5.71
3	1010.41	3.86	28	1115.83	4.64	53	1245.79	5.76
4	1014.27	3.87	29	1120.51	4.68	54	1251.61	5.82
5	1018.14	3.89	30	1125.23	4.72	55	1257.49	5.90
6	1022.03	3.92	31	1129.98	4.75	56	1263.43	5.92
7	1025.95	3.95	32	1134.77	4.79	57	1269.43	6.00
8	1029.90	3.98	33	1139.60	4.83	58	1275.50	6.07
9	1033.88	4.01	34	1144.48	4.88	59	1281.63	6.13
10	1037.89	4.04	35	1149.40	4.92	60	1287.84	6.21
11	1041.93	4.07	36	1154.36	4.96	61	1294.12	6.28
12	1046.00	4.10	37	1159.36	5.00	62	1300.45	6.33
13	1050.10	4.14	38	1164.41	5.05	63	1305.77	6,38
14	1054.24	4.17	39	1169.50	5.09	64	1313.20	6.43
15	1058.43	4.21	40	1174.65	5.15	65	1319.69	6.49
16	1062.64	4.23	41	1179.84	5.19	66	1326.23	6.54
17	1055.87	4.27	42	1185.08	5.24	67	1332.82	6.59
18	1071.14	4.31	43	1190.36	5.28	68	1339.46	6.64
19	1075.45	4.34	44	1195.69	5.33	69	1346.16	6.70
20	1079.79	4.37	45	1201.06	5.37	70	1352.93	6.77
21	1084.16	4.41	46	1206.48	5.42	71	1359.78	6.85
22	1088.57	4.45	47	1211.95	5.47	72	1366.71	6.92
23	1093.02	4.49	48	1217.47	5.52	73	1373.73	7.02
24	1097.51	4.52	49	1223.04	5.57	74	1380.84	7.11
25	1102.03		50	1228.66	5.62	75	1388.04	7.20

J'ai fait construire un *sucromètre* d'après ces nombres. Il indique seulement les 25 premiers centièmes de sucre, parce qu'il est impossible de faire bon usage de ces instruments dans des liquides plus concentrés. Lorsqu'on veut évaluer la richesse d'un de ces liquides, on l'étend de son volume (ou d'un volume) d'eau, ce qui le ramène en deçà des limites du sucromètre (1). (Voy. l'instruction, note B, à la fin du volume.)

27. L'eau exerce sur le sucre une action chimique assez prononcée à froid, très-rapide à chaud. On peut s'y attendre en considérant l'équation :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{171}{9} = 19.$$

(1) On trouve l'instrument chez M. Delaunay, rue Saint-Jacques, 54.

C'est-à-dire que 19 HO peuvent agir sur 1 seul $C^{12}H^{11}O^{11}$ (1).

Il est donc très-possible que, même à la température ordinaire, le sucre s'unisse à 1HO, avec une rapidité plus ou moins grande, suivant l'élévation de la température et l'intensité de la lumière.

Biot a signalé l'action de l'eau froide qui fait perdre peu à peu le pouvoir rotatoire du sucre. Par exemple une dissolution de $16^{gr},15$ de sucre, au volume de 100^{cc}, marque :

Le premier jour.....	100 degrés.	↗
Au bout de plusieurs mois.....	0 —	
Un peu plus tard.....	38 —	↖

Ce changement si complet de l'action rotatoire est accompagné d'une altération chimique profonde. Le sucre, qui au premier moment n'exerçait aucune action sur la liqueur Trommer (2), est rendu très-actif à mesure que son pouvoir rotatoire s'affaiblit, ou devient lévogyre. Les alcalis caustiques, dont il pouvait impunément subir l'influence pendant quelques instants, même à l'ébullition, le colorent d'une nuance foncée quand il est devenu lévogyre.

On appelle *inversion* du pouvoir rotatoire ce renversement de l'action dextrogyre en action lévogyre, et le sucre qui a subi l'inversion se nomme sucre *inverti*.

En même temps une autre portion de sucre forme l'acide ulmique, plutôt par la chaleur seule que par l'influence de l'eau :

$$C^{12}H^{11}O^{11} = C^{12}H^{6}O^{6} + 5HO.$$

Ces faits ont été confirmés par Soubeiran (3), Bouchardat (4), Maumené (5), Béchamp (6), etc.

(1) Cette équation est calculée d'après ma Théorie ; il en a déjà été, et il en sera de même de toutes celles que contient le présent ouvrage.

Je comparerai ces équations aux *formules empiriques* dont on se contente encore, dans les cas importants où cette comparaison frappera le lecteur et lui montrera leur utilité.

(2) Liqueur formée de tartrate cuivre et potasse, avec excès d'alcali (potasse ou soude), connue sous les noms de Barreswill, Fehling, etc.

(3) *Journ. de pharm.* [2], I, 1.

(4) *Répertoire de pharmacie,*

(5) *Comptes rendus*, XXXIX, 914, et XL, 436.

(6) *Comptes rendus*, XLVI, 44.

C'est cet acide ulmique qui donne ensuite du caramélin $C^{12}H^4O^4$, et peut-être même du charbon C^{12}, par de simples éliminations d'eau.

W. Clasen a donné des résultats auxquels on ne peut accorder grande confiance. Il affirme qu'une solution étendue de sucre, chauffée pendant plusieurs heures à une température voisine de l'ébullition, n'éprouve pas d'altération, ce qui est une erreur complète. Toutefois il pense, comme Maumené, que l'altération du sucre à froid n'est pas due aux moisissures (1).

28. La lumière solaire contribue à produire cette remarquable action chimique. Deux tubes de même verre, contenant la même solution de sucre, ont été tenus, le premier dans une obscurité complète, le second en pleine lumière, et exposés à la même température, du 12 mai au 20 octobre. Au bout de ce temps, la première solution était encore incapable d'agir sur la liqueur Trommer; la seconde, qui avait éprouvé l'influence solaire, réduisait le cuivre en grande quantité. Cette inversion était d'environ la moitié pour l'eau sucrée exposée à la lumière (2).

Déjà Scheibler avait reconnu que le sucre, inverti par l'eau acidulée avec SO^3HO, neutralisé, puis évaporé, toujours à l'abri de la lumière, ne donne pas de cristaux de glucose, tandis qu'il s'en forme en peu de jours dans les flacons exposés à la lumière (3).

29. La chaleur favorise l'inversion encore mieux que la lumière.

Soubeiran a étudié cette action, sur laquelle on ne saurait trop attirer l'attention des fabricants de sucre. Voici l'une de ses nombreuses expériences, la plus complète et, en quelque sorte le type de toutes les autres :

(1) *Bulletin de la Société chimique*, X, 506.

(2) Les tubes ne contenaient pas d'air; aucune moisissure n'avait pris naissance (Raoult, *Comptes rendus*, LXXIII, 1049).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, I, 281.

Une solution de sucre candi marquant d'abord	71°	
Ne marquait plus après 2 heures que	68	
4	58	
6	38	
8	32	
12	25	
18	20	
20	0	
25	11	coloration foncée transparente.
26	22	
27	24	
28	16	
34	12,5	brun presque noir.
42	8	
50	5	se trouble par l'eau.
58	3	
64	0	précipité qui augmente rapidement.
72	3	
76	5	encore très-sucré.

Ainsi l'inversion peut être double, et ramener le pouvoir dextrogyre, non pas en reproduisant du sucre, car il est bien évident que la décomposition est des plus profondes, mais en formant une nouvelle substance inconnue, de saveur sucrée, et des produits noirs analogues au caramel (§ 14). Cette altération si rapide a été observée par d'autres chimistes (1). Elle mérite la plus grande attention, car elle oblige à éviter le plus possible, dans le travail des jus, l'action d'une température élevée. On ne doit jamais dépasser 60° ou 65° au plus.

L'air n'a pas d'influence. Soubeiran a fait une série d'expériences en couvrant les solutions d'une couche d'huile : le résultat est le même.

Dans tous les cas, jamais les changements du pouvoir rotatoire ne sont brusques ; c'est par degrés que l'inversion a lieu, le pouvoir

(1) Jodin, *Comptes rendus*, LVII, 34. — Maumené, *Journal des fabricants de sucre*, 2, 9, 23 décembre 1869; 23 juin 1870; 20 mai 1875.

dextrogyre diminue de plus en plus, arrive à 0, puis devient lévogyre, etc. Les modifications chimiques sont de même extrêmement lentes.

30. Le sucre inverti, jusqu'au maximum de pouvoir lévogyre, n'est plus une matière unique; on y trouve deux matières nouvelles, au moins, et presque toujours trois.

1° Du glucose absolument identique avec celui du sucre de raisin, de fécule, etc. (1).

2° Du chylariose, sucre sirupeux, dont la composition paraît identique avec celle du glucose, et qui n'en différerait que par la structure moléculaire.

3° Du sucre optiquement neutre.

On distingue ces trois matières par les moyens que voici : le sucre inverti, desséché à 100°, ne tarde pas à offrir, après refroidissement, l'aspect du miel, ou du sucre de raisin, avec lequel il paraît complétement identique. Pour en séparer le glucose, on prend des demi-briques neuves, et on étale le sucre inverti sur une de leurs faces (comme si l'on faisait une tartine). Abandonnées à elles-mêmes, les briques absorbent peu à peu la partie sirupeuse du mélange, et laissent une couche parfaitement blanche de glucose. Ce sucre, enlevé avec une carte, n'a besoin que d'une cristallisation dans l'alcool pour être bien purifié. Le chylariose dont les briques sont imprégnées peut être repris par l'eau, qu'on filtre et qu'on fait évaporer. Traité par de la chaux, dans la glace, il se divise en deux parties, chylariose et sucre neutre, en agissant comme nous le dirons plus loin (Chap. III).

On peut encore isoler le glucose par l'emploi du chlorure de sodium qui donne, en quelques semaines, de magnifiques cristaux de glucosate, tandis qu'il forme avec le chylariose un sirop encore plus rebelle à la cristallisation. 1000 gr. de sucre inverti, récemment préparé, donnent ainsi 155 gr. de glucosate (2).

(1) Ces mots sont tirés du grec : *glycose* de γλυκὺς, doux, sucré ; *chylariose* de χυλάριον, sirop, parce que ce sucre est incristallisable et difficile à obtenir autrement qu'en sirop. — Au lieu de glycose on dit généralement *glucose*.

(2) Maumené, *Comptes rendus*, LXIX, 1008, 1154, 1197, 1242.

31. L'eau, comme on le voit, favorise la décomposition du sucre produite par la chaleur seule, dont nous avons parlé (§ 14).

Les modifications du sucre varient suivant le mode d'application de la chaleur. Soubeiran chauffait ses sirops à feu nu; plusieurs fois ces liquides parvenus à 0° pouvoir rotatoire, ont présenté en outre une acidité marquée, une coloration intense et même un précipité noir abondant. — Maumené, qui a toujours chauffé les dissolutions au bain d'eau bouillante, a vu le pouvoir rotatoire tomber à 0° presque dans le même temps, et pourtant les liqueurs se coloraient à peine, et n'avaient aucun caractère acide. Ce sujet mérite de nouvelles études.

32. Tant que l'action ne dépasse pas la réduction du pouvoir rotatoire à 0°, ou même le maximum d'inversion, 38° ↖ (d'après Biot), le phénomène chimique se trouve réduit à deux phases : la première est la perte simple du pouvoir rotatoire, qui tombe à 0° par un mouvement moléculaire, sans que la molécule du sucre cesse d'être $C^{12}H^{11}O^{11}$; le sucre, devenu optiquement neutre, peut encore (je le crois sans l'avoir obtenu) redevenir sucre ordinaire, avec son pouvoir 100° ↗, et sa structure cristalline. — Au delà du 0° le sucre s'altère, il absorbe un ou plusieurs équivalents d'eau, et devient $C^{12}H^{12}O^{12}$ ou $C^{12}H^{14}O^{14}$. De plus il forme deux modifications, l'une solide, le glucose, et l'autre, sirupeuse, le chylariose, toutes deux de même formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ ou $C^{12}H^{14}O^{14}$, et ne paraissant différer que par la structure moléculaire, comme tant d'autres corps.

Au delà du maximum d'inversion, les faits deviennent très-complexes; le précipité noir observé par Soubeiran est, sans aucun doute, l'acide ulmique $C^{12}H^{6}O^{6}$, puis le caramélin $C^{12}H^{4}O^{4}$ observé par Maumené.

33. Fensky a reconnu le premier que l'eau sucrée (à quel degré?), entretenue pendant longtemps à +110°, n'exerce plus d'action sur la lumière polarisée (1).

Bouchardat et Kane, sous l'inspiration de Biot, ont étudié des

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 28.

dissolutions conservées pendant cent dix et cent quatre-vingt-douze mois; la première était réduite à 0° rotation, la seconde était descendue à 26° ↖ (1).

Maumené a fortement attiré l'attention des chimistes sur cette altération lente du sucre par l'eau, dans une étude qui l'a conduit au procédé de fabrication dont nous parlerons dans le deuxième volume (*Conservation des jus*). Voici les résultats qu'il a obtenus : Une dissolution de 16gr,35 de divers sucres, conservée neuf mois (4 janvier 1854 au 6 octobre), a donné dans le saccharimètre :

	Janvier.	Octobre.
Candi incolore.....	100 ↗	22 ↗
— —	100 ↗	23 ↗
Sucre en pain.....	98.5 ↗	31.5 ↖
— —	96.5 ↗	88 ↗ (2).

Béchamp a fait des observations toutes semblables (3) :

L'altération du sucre par l'eau, prolongée au delà de l'inversion, peut le rendre capable de former une encre sympathique. Les caractères tracés par la dissolution, invisibles d'abord, paraissent « de la plus belle couleur de café » en les présentant au feu (4).

L'inversion du sucre, par l'action seule de l'eau, peut avoir de fâcheuses conséquences pour les fabricants de sucre, et pour les pharmaciens ou fabricants de sirops.

34. Les fabricants ne doivent jamais abandonner des jus sucrés ou des sirops à eux-mêmes; ces jus, même parfaitement déféqués, sont, *en général*, plus altérables que les dissolutions de sucre dans l'eau pure; ils sont exposés par conséquent à se décomposer avec une grande rapidité en matières dont la valeur est nulle.

Les fabricants de sirops sont dans une position encore plus grave; les sirops faits avec du sucre en pain, des meilleures qualités, sont très-*inversibles*, comme l'a reconnu Maumené. Des dissolutions

(1) *Répertoire de pharmacie*, 1851.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVIII.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIV, 28.
(4) *Ann. de chim.*, XXXIX, 283.

faites avec 1 volume de sirops (des meilleures pharmacies) et 9 volumes d'eau ont donné :

	Février 1854.	Octobre 1854.
Sirop de gomme (pharmacie A).....	45° ↗	8 ↖
— — B).....	44 ↗	10 ↗
— — C).....	44 ↗	14 ↗
— — D) (1)...	16 ↗	14,5 ↖
— (épicerie E) (2)...	48,5 ↗	4 ↖
— — F) (3)...	41 ↗	20 ↖
— — G).....	44,5 ↗	4 ↗ (4).

35. L'action de l'eau, maintenue liquide malgré la température par la pression de sa vapeur, a été étudiée par O. Loew. A +160° (tubes fermés) il y a production d'acide carbonique et dépôt de charbon. Le contenu noir des tubes a une réaction fortement acide, et si l'on distille, il passe de l'acide formique avec de l'eau. Il se forme en outre une petite quantité d'acide ulmique. — Les alcalis, l'eau de baryte, empêchent cette décomposition même à +170°, l'alcool est aussi un préservateur (5).

Cette transformation du sucre est difficile à connaître exactement. Des 19 HO qui peuvent agir (§ 22) le sucre peut recevoir de l'O par une de ses parties, mais à la condition de prendre l'H équivalent par une autre partie. On aurait par exemple :

$$C^{12}H^{11}O^{11} + 19HO = C^{2}H^{2}O^{4} + C^{10}H^{8}O^{6} + 20HO.$$

36. Rossignon annonça le premier qu'on empêche la transformation du sucre de cannes en « sucre de raisin dans les sirops » acides par l'addition d'une petite quantité d'une huile essentielle » quelconque » (6).

(1) Un an plus tôt, février 1853.
(2) Conservés un an avant la dissolution.
(3) Id., id.
(4) *Travaux de l'Acad. imp. de Reims*, XXI, 56; et *Comptes rendus*, XXIX, 914, 1855.
(5) *Bulletin de la Société chimique*, VIII, 425.
(6) *Comptes rendus*, XII, 433.

Béchamp a étudié l'influence de certains sels dans l'action de l'eau; quelques-uns ne permettent pas l'inversion et préservent le sucre; tels sont :

Le bichlorure de mercure;
L'azotate de zinc;
Le bicarbonate de potasse.

D'autres la favorisent :

Les sulfates de zinc, d'alumine (ils sont acides);
L'azotate de potasse, celui de magnésie;
Le phosphate de soude;
L'oxalate et le bioxalate de potasse (acide).

Une substance organique, la créosote, empêche l'inversion à la dose d'une goutte (1), comme Rossignon l'a montré.

Malaguti a prouvé que l'oxydation est due à l'oxygène de l'air. Il ne se forme plus d'acide formique dans une atmosphère d'acide carbonique (2).

37. Une circonstance bonne à noter : la phosphorescence produite par le choc peut l'être sous l'eau comme dans l'air, d'après Virey (3).

ACTION DES ACIDES ANHYDRES

38. Les acides sont tous de puissants destructeurs du sucre; leur action est très-augmentée par celle de l'eau. — Malheureusement il n'est pas possible de donner une règle générale, et surtout une explication simple de ces actions. Nous sommes forcés de les étudier l'une après l'autre, et, si nous pouvons en pénétrer les détails, c'est grâce uniquement à la *Théorie générale*.

39. L'acide phosphorique anhydre et le sucre n'ont pas d'action immédiate à froid; mais si l'on chauffe, il se produit de

(1) *Comptes rendus*, XLVI, 44.
(2) *Journal de pharmacie* [2], XXI, 447.
(3) *Journal de pharmacie*, XII, 645.

l'acide formique et les produits bruns dont nous venons de parler (1).

40. Le sucre a été soumis à l'action de l'acide acétique anhydre $C^4H^3O^3$; on le réduit en poudre et on le chauffe avec un grand excès d'acide. Au moment où ce dernier entre en ébullition, l'action commence, développe beaucoup de chaleur et se termine en quelques instants. Mais on peut l'obtenir plus complète en plaçant le mélange dans des tubes fermés et les exposant à 170° pendant vingt-quatre heures. Il se produit dans le premier cas, par 1 partie de sucre et 2.5 d'acide, un composé solide, incolore, très-soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'éther; d'une saveur très-amère, fusible au-dessous de 100°. Sa composition est :

$$C^{20}H^{16}O^{16} = C^{12}H^{10}(C^4H^3O^2)^2O^{12}.$$

Une nouvelle action de 1 partie de ce composé avec 2 parties d'acide acétique donne un deuxième produit :

$$C^{12}H^9(C^4H^3O^2)^3O^{12},$$

peu soluble dans l'eau pure; soluble dans l'acide acétique, l'alcool et l'éther.

Enfin une troisième action à 160°, avec un grand excès d'acide, donne un produit qu'on n'a pu faire cadrer dans le même tableau de substitution, ce qui arrive trop souvent.

On lui donne la formule :

$$C^{24}H^{14}(C^4H^3O^2)^8O^{22},$$

impossible à comprendre dans les idées mêmes des auteurs (2).

Voici l'interprétation de ces faits. Le volume du sucre est 107, celui de l'acide 47.5. On a :

$$\boxed{C} \qquad n = \frac{107}{47.5} = 2.25 \text{ ou } \frac{9}{4}$$

$$9C^4H^3O^2 + 4C^{12}H^{11}O^{11} = \left.\begin{array}{r} 3C^{12}H^9(C^4H^3O^2)^2O^{11} \\ C^{12}H^8(C^4H^3O^2)^3O^{11} \end{array}\right\} + \begin{array}{l} 6HO \\ 3HO, \end{array}$$

(1) Handtke, *Zeitschrift f. Pharm.*, 1850, 37.
(2) *Journal de pharmacie* [4], X, 115.

Ainsi la première action donne 3 équivalents de sucre *diacétique* et 1 équivalent de triacétique. L'eau peut ne se dégager qu'en partie, c'est extrêmement probable, et la vraie nature du composé premier est :

$$C^{12}H^{10}(C^4H^3O^2)^2O^{12}.$$

On comprend que le glucose donne le même composé.

Je ne puis insister davantage; mais un calcul tout semblable, de l'action *secondaire*, explique la formation du composé $C^{24}H^{14}(C^4H^3O^2)^8O^{22}$. Il est facile de s'en assurer, pour le cas du glucose comme pour celui du sucre, qui le donnent tous les deux.

41. Le sucre agit même sur l'acide arsénieux. 125 gr. de sucre et 50 gr. d'acide, délayés dans de l'eau, donnent en vingt-quatre heures une solution très-arsénieuse. En faisant bouillir, elle l'est plus encore (1). Il est probable que le composé formé est $C^{12}H^{14}O^{14}(AsO^3)^2$, parce que les poids sont égaux.

42. L'acide arsénique pur mêlé avec du sucre pulvérisé se teint, après quelques heures, en rouge, puis en pourpre magnifique, à froid et sans le secours de la lumière. Il y a combinaison; la puissance vénéneuse est très-grande (2), le sucre devient glucose, l'acide est en partie ramené à l'état arsénieux.

La couleur résulte de la formation graduelle de l'acide ulmique.

On l'observe, d'une belle couleur ponceau, en *lavant* une assiette de porcelaine avec une solution de sucre au 1/30, couvrant avec cette assiette un bain d'eau bouillante, et laissant tomber, par gouttes, de place en place, une solution d'acide au 1/100. Une solution au 1/1800 ne donne plus rien (3).

(1) *Journ. de pharm.*, VII, 22.
(2) *Journ. de pharm.*, XIV, 573.
(3) *Journ. de pharm.*, XXV, 657.

ACTION DES ACIDES HYDRATÉS

43. I. *Acide carbonique.* —A l'état gazeux, cet acide ne paraît pas agir sur le sucre sec. En dissolution, il l'altère assez rapidement. L'eau saturée d'acide carbonique sous la pression ordinaire, +15°, et contenant au plus 1gr,002 d'acide par litre, transforme le sucre candi en sucre inverti dans l'espace de quelques mois. Cet effet devient beaucoup plus rapide avec l'eau de Seltz, chargée à 10 atmosphères, et contenant à peu près 12 gr. d'acide; il suffit de quelques semaines pour l'inversion complète. Si l'on chauffe dans le bain d'eau bouillante, il ne faut pas plus de quinze ou vingt minutes.

Presque tous les acides, *étendus au même degré*, produisent le même effet; il est donc nécessaire d'essayer de nous en rendre compte. Voici ce que l'on sait à cet égard :

Lorsqu'un acide décompose une matière organique, comme le sucre, c'est souvent parce que la matière peut produire un dérivé basique avec lequel s'unit l'acide. Ici rien de pareil; le sucre paraît ne pas éprouver une action directe de l'acide; c'est l'eau seule qui paraît agir et l'acide ne fait que l'aider. Il y a simplement inversion. Rien n'est plus difficile à comprendre, — d'autant plus que lorsque l'action se prolonge il se forme des produits de déshydratation comme avec l'eau seule.

Les acides concentrés ont chacun une action spéciale. Voici, pour les principaux acides, ce qu'on a reconnu jusqu'à présent :

44. II. *Acide chlorhydrique.* — Gazeux, il altère le sucre, lui enlève de l'eau et le change en un corps noir, floconneux, dépourvu de structure cristalline : c'est l'acide ulmique $C^{12}H^{6}O^{6}$ (1), puis le caramélin $C^{12}H^{4}O^{4}$.

En dissolution aqueuse, l'acide produit le même effet, quoiqu'avec moins de force, et on le comprend sans peine. L'action de HCl sur HO est :

(1) P. Boullay, *Journal de pharmacie* [2], XVI, 172.

[M] $$n = \frac{36.5}{9} = 4.05$$

$$HCl + 4HO = HCl.(HO)^4$$

C'est le composé obtenu en amenant HCl dans l'eau qu'on entoure vers la fin d'un mélange réfrigérant. Ce composé est encore avide d'eau et peut donner successivement :

$$HCl(HO)^{12}$$
$$HCl(HO)^{28} \text{ etc.,}$$

en d'autres termes, HCl tend à s'unir avec un nombre considérable d'équivalents d'eau, et par conséquent à déshydrater les corps qui peuvent, comme le sucre, en abandonner plusieurs :

$$C^{12}H^{11}O^{11} = C^{12}H^6O^6 + 5HO \qquad (a)$$
$$C^{12}H^{11}O^{11} = C^{12}H^4O^4 + 7HO \qquad (b)$$

Un demi-millième d'acide HCl rend l'eau capable de produire l'inversion du sucre en une ou deux minutes à 100°, puis, en prolongeant l'expérience, on voit le liquide se colorer, et peu à peu du caramélin se dépose.

L'acide HCl n'est aucunement neutralisé ; on le retrouve tout entier, libre, après l'expérience. Avec des liqueurs très-acides, il se forme un composé chloré dont le chlore n'est pas précipitable par l'argent (1).

L'acide chlorhydrique paraît s'unir non pas au sucre, mais au glucose formé par la première action des deux corps.

128 gr. de sucre en sirop avec 64 gr. d'eau et mêlés de 16 gr. d'acide chlorhydrique étendu, à D=1090, on été chauffés dans une cornue munie d'un récipient avec tube à gaz. Il se dégage de l'eau pure. Le sirop de la cornue traité par l'azotate d'argent donne du « ClAg dont le poids est bien inférieur à celui que donne la même quantité d'acide ». Filtré, puis chauffé avec l'excès d'azotate métallique, il donne un nouveau précipité (2).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIX, 407.
(2) Bouillon, Lagrange et Vogel, *Ann. de chim.*, LXXI, 91.

48. III. *Acide sulfurique.* — Nous considérerons d'abord l'acide étendu, parce que son action se rapproche grandement de celle de l'acide HCl. Un demi-millième, et peut-être moins encore, suffit dans l'eau pour amener l'inversion complète du sucre à 100°, en une ou deux minutes. L'expérience prolongée offre aussi la coloration du liquide en brun de plus en plus foncé, puis le dépôt d'acide ulmique et de caramélin. L'acide reste libre et se retrouve tout entier, sans la moindre neutralisation. Il importe de remarquer que le premier effet, l'inversion du sucre, est le signe visible d'une hydratation $C^{12}H^{11}O^{11}+HO=C^{12}H^{12}O^{12}$. On ne peut attribuer cette hydradation à l'acide, qui est si avide d'eau, et ne peut perdre celle qu'il contient, dans un liquide où l'eau est abondante. Il est donc encore plus évident que l'eau agit presque seule en pareil cas, comme avec HCl, et que l'acide aide seulement son influence sur le sucre.

L'acide concentré produit, même à la température ordinaire, une altération profonde du sucre, mais toujours avec les mêmes phases ; d'abord de l'acide ulmique, $C^{12}H^{8}O^{6}$, soluble dans les alcalis et précipitable en flocons noirs par les acides ; puis le caramélin, $C^{12}H^{4}O^{4}$, insoluble dans les alcalis et dans les acides. Si l'on chauffe, ces produits eux-mêmes sont attaqués, il se dégage de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, jusqu'à leur disparition complète.

L'action de l'acide sulfurique et du sucre donne si aisément de l'acide sulfureux, qu'elle a été proposée comme moyen d'obtenir cet acide. Un détail de cette action mérite d'être signalé. Le sucre est dissout d'abord par l'acide et l'on a :

$$\boxed{M} \qquad n=\frac{171}{49}=3.5=\frac{7}{2}$$

$$7SO^{3}HO+2C^{12}H^{11}O^{11}=7SO^{2}+4CO+C^{10}H^{10}O^{10}+C^{10}H^{11}O^{11}+8HO.$$

Il y a là deux corps nouveaux qu'il serait intéressant de rechercher. La formule correspond à des poids égaux, et ce sont eux dont on a fait usage. L'auteur a observé une odeur de « *phosphore en contact avec l'air?* » (1).

(1) *Ann. de chim.*, XL, 204.

Mitscherlich, en étudiant l'action de l'acide sulfurique étendu, a reconnu le premier l'inversion du sucre et fait connaître, d'après Fensky, la réduction à 0 du pouvoir rotatoire. Pendant longtemps on a nommé le sucre neutre sucre de Mitscherlich (c'était de Fensky) (1).

Malaguti a obtenu le produit soluble dans les alcalis, qu'il considère comme de l'acide ulmique $C^{12}H^{6}O^{6}$; la rapidité de formation dépend de la force acide; ainsi dans une eau sucrée à 100 gr. pour 300 d'eau :

0.372	d'acide SO^3 produisent un dépôt en....			35	heures.
2.399	—	—	....	14	— 1/2
6.210	—	—	....	9	—
14.746	—	—	....	2	—

Les quantités d'acide ulmique ont été, après soixante heures d'ébullition (solutions sucrées à 50 gr. pour 100 d'eau).

Avec $2^{gr},659$ acide SO^3..... $2^{gr},587$
2 ,072 — HCl..... 1 ,997.

Il se forme aussi, dans ces expériences, un peu d'acide formique ; mais il est dû à l'action de l'oxygène atmosphérique.

M

$$n = \frac{180}{8} = 22.5$$

$$2C^{12}H^{12}O^{12} + 45\,O = 12C^{2}H^{2}O^{4} + 21\,O \qquad (a).$$

Avec l'acide étendu de 10 à 11 fois son poids d'eau, le chylariose (lévulose) donnerait, seul (comparé au glucose), d'après A. de Grote et B. Tollens, le dédoublement :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^{10}H^{8}O^{6} + C^{2}H^{2}O^{4} + 2\,HO$$

$C^{10}H^{8}O^{6}$ acide pentabéfique (les auteurs le nomment lévulinique).
$C^{2}H^{2}O^{4}$ acide monédique (formique).

On obtient ce dédoublement par l'action de

400 grammes lévulose,
400 — acide sulfurique,
4300 — eau,

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 28.

tenus pendant huit jours à 116° (bain de solution saturée d'azotate de potasse).

La neutralisation, par carbonate de chaux et litharge, donne, après filtration, une liqueur dont on sépare PbO par HS et deuxième filtration. Évaporée, la nouvelle liqueur donne un résidu de pentabéfate calcaire, soluble dans l'alcool, mêlé de monédate (formiate) et sulfate insolubles. On traite par l'alcool, on filtre, et par l'évaporation, on obtient, après quelques jours, une abondante cristallisation de pentabéfate; on le lave à l'alcool et on le fait cristalliser dans l'eau. — On décompose les cristaux par l'équivalent d'acide oxalique, et l'acide pur se sépare. Il est en belles lamelles blanches, fusibles à 11°, volatiles à 250° — 260°, soluble dans l'eau, dépourvu de pouvoir rotatoire.

Les sels sont cristallins.

$C^{10}H^7O^5$	$CaO.(HO)^2$	aiguilles soyeuses fusibles à 100°.
	KO	obtenu.
	H^3Az	obtenu.
	ZnO	lamelles blanches.
	AgO	lamelles blanches.

Cet acide est identique avec l'acide glucique de Mulder (?). — (Voy. cet acide.) — Il reste mêlé dans la préparation avec du glucose, d'où les auteurs concluent que le chylariose (lévulose) est le seul capable de produire l'acide. — Une étude directe avec le glucose n'a rien produit. — Ne pouvant traiter le chylariose, les auteurs ont traité l'inuline, qui le donne; ils ont obtenu l'acide mélangé à des matières étrangères (1).

Mulder, en faisant bouillir le sucre avec l'acide étendu au contact de l'air, a obtenu de l'acide tétrabéfique $C^8H^6O^6$, qu'il a cru identique avec l'acide (glucique) de Péligot (chap. III), mais qui en diffère essentiellement.

Il se produirait en même temps un acide apoglucique $C^{16}H^{11}O^{10}$ (Mulder), $C^{20}H^{11}O^{11}$ (Wœlkel).

(1) *Journ. de pharm.* [4], XXII, 238.

46. IV. *Acide azotique.* — Cet acide, très-étendu, peut produire les mêmes effets que les précédents, ou, pour parler avec exactitude, peut aider l'action de l'eau de la même manière : l'eau sucrée se colore, donne un dépôt d'acide ulmique, etc.; mais cette action générale se complique promptement de l'action oxydante, et c'est surtout cette dernière qui caractérise l'influence de l'acide azotique sur le sucre. Il est facile de comprendre que cette influence peut produire des dérivés nombreux, et notre Théorie rencontre là une des occasions où elle rend les services les plus signalés; car elle permet de prévoir le nombre des dérivés, leur formule, leur proportion, suivant le rapport des quantités de sucre et d'acide, la concentration des liqueurs, etc.; tandis que pendant de longues années les chimistes ont eu des peines incroyables à isoler quelques-uns des produits, sans pouvoir saisir les liens qui les unissent, entre eux ou avec le sucre lui-même.

On a en général :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{171}{62} = 2.71 \quad \text{soit } \frac{8}{3}$$

$$8AzO^5HO + 3C^{12}H^{11}O^{11} \begin{cases} = 3C^{12}H^{10}O^{16} + 6AzO^3 + 2AzO^2 + 11HO & (a) \\ = 3C^{12}H^{10}O^{18} + 8AzO^2 + 11HO & (b) \\ = 3C^{10}H^8O^{12} + 8AzO^2 + 6CO^2 + 17HO & (c). \end{cases}$$

On peut donc obtenir au moins trois acides. Le premier a été obtenu et est connu sous le nom d'acide saccharique (hexabépique) (1). Le second est connu aussi (hexabérique). Le troisième est inconnu (pentabélique) (2). Il suffit de citer ces résultats pour faire comprendre de la manière la plus claire combien la séparation de ces acides, dont la formule et par conséquent les propriétés sont si différentes, a présenté des difficultés aux chimistes privés du guide théorique qui, seul, permet de marcher d'un pas sûr dans ces études.

47. Un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique agit sur le sucre, même à 0°; il se forme une masse gluante insoluble qui,

(1) *Saccharin de Bergman* (*Ann. de chim.*, XIV, 79).

(2) On l'a confondu avec l'acide tartrique. Voy. aussi *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIX, 280, LII, 318, et LXV, 332.

lavée et séchée à froid, devient solide et cassante. Il ne se dégage aucun gaz. — Le produit est un corps *nitré*, dénué d'odeur et de saveur; la chaleur le rend mou d'abord, puis elle détermine son explosion. Il est soluble dans l'alcool, d'où il peut être séparé en petits cristaux formant des groupes rayonnés. Dans l'eau pure, il redevient gluant et perd de l'acide azotique. — Il est décomposé par le protochlorure de cuivre en dissolution. — Dissout dans un mélange d'alcool et d'éther, auquel on ajoute du sulfite d'ammoniaque, il abandonne de l'azote et une petite quantité d'autres gaz : le liquide renferme plusieurs sels ammoniacaux. — La formule n'a pas été donnée (1).

48. L'acide tartrique paraît avoir « une aptitude singulière » à s'unir au sucre. On mélange intimement des poids égaux, et l'on chauffe à +120°, pendant un jour ou deux, dans un vase ouvert. On broie avec un peu d'eau et de carbonate de chaux; lorsque la saturation est terminée, on sépare le tartrate, et l'excès de carbonate calcaire, par filtration. La liqueur renferme le sel de chaux formé par l'acide et le sucre, et l'excès de ce dernier. On ajoute 2 volumes d'alcool à 85°, ce qui précipite le sel de chaux, et on lave à l'alcool étendu. On redissout le sel dans l'eau, on le reprécipite, et on le lave une deuxième et une troisième fois; il est alors blanc, très-volumineux, sans structure cristalline. On le sèche dans le vide (une semaine ou deux) et on le sèche à 110°; alors il ne se dissout que lentement dans l'eau; il réduit le tartrate CuO.KO.

Sa composition est :

$$C^{28}H^{20}O^{32} = C^{12}H^{11}O^{11} + 2C^{8}H^{6}O^{12} - 3HO.$$

Celle du sucrotartrate :

$$C^{28}H^{18}O^{30}(CaO)^{2}.$$

L'acide tartrique s'est uni au sucre en le transformant d'abord en glucose (2).

(1) Schoenbein, *Ann. de Poggendorf*, LXX, 167. - *Journ. f. praktische Pharm.*, XVIII, 102.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIV, 78.

L'action paraît se produire à froid. 64 gr. de sucre et 32 d'acide peuvent augmenter de poids de 56 gr. en attirant l'humidité de l'air; la masse évaporée à sec se dissout complétement dans l'alcool absolu, et ne fournit plus ni sucre ni acide tartrique. La chaux forme un sel soluble; il en est de même de la baryte : le sel de baryte précipité par l'alcool, puis dissout dans l'eau, et porté à l'ébullition dépose du tartrate de baryte (1).

On voit que ce sujet demande de nouvelles études.

49. 128 grammes sucre dans 64 gr. d'eau mêlés à 2gr,65 acide oxalique et évaporée à +40° ne donnent pas de cristaux; neutralisés par la craie, filtrés et évaporés, ils ne donnent plus de cristaux (2).

50. La première observation de l'action des acides sur le sucre est due à un pharmacien de Bayeux nommé Pluquet; après avoir fait connaître l'altération des sirops acides (mûres et limons), qui se prennent parfois en une seule masse concrète dont on enlève la couleur par un lavage à l'eau, et donnent ainsi un produit blanc, cristallisant très-difficilement, et d'une manière si confuse qu'on ne peut distinguer de forme primitive, ce chimiste ajoute : un médecin m'ayant fait préparer un sirop avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, le dépôt n'a pas tardé à se former, ce qui peut faire présumer que les autres acides minéraux, et peut-être même les acides animaux, feraient éprouver au sucre la même altération (3).

51. L'action des acides sur le sucre peut être utilisée dans des circonstances diverses. On sait depuis longtemps que le jus des fruits acides et sucrés (citron, etc.) produit les effets de l'encre sympathique; les caractères tracés avec ce jus et une plume animale sont invisibles à froid; ils paraissent en une belle couleur café brûlé lorsqu'on chauffe légèrement le papier (4).

Nous reviendrons sur ces divers acides. (Voy. *Usages du sucre.*)

(1) *Journ. de pharm.* [3], IX, 199.
(2) *Ann. de chimie*, LXXI, 91.
(3) *Bulletin de pharmacie*, III, 380.
(4) *Ann. de chim.*, XXXIX, 283.

SUCRE ET CORPS OXYDANTS

82. A côté de l'acide azotique peuvent être placés d'autres corps de nature diverse qui ont tous, comme cet acide, une action oxydante sur le sucre.

Bioxyde de manganèse et acide sulfurique. — Ce mélange, bien connu pour donner de l'oxygène, puisqu'il est employé dans les laboratoires comme un des meilleurs moyens de préparer ce gaz, peut exercer avec le sucre une action très-digne d'intérêt. Dœbereiner a montré comme résultat de cette action la production de l'acide formique. Il introduit dans un alambic (métal ou verre) :

Sucre	10	parties.
Bioxyde de manganèse	31	—
Acide sulfurique	35	—
Eau	45	—

Ce mélange chauffé doucement dégage de l'eau, de l'acide formique et de l'acide carbonique ; on obtient rarement plus de 3 parties d'acide formique anhydre $C^2H^2O^4$. Il se forme en outre une matière volatile huileuse, capable de rendre l'odeur de l'acide très-piquante, et de nuire à la cristallisation du sel de plomb (1).

83. *Permanganate de potasse.* — L'action a été étudiée pour la première fois par Gregory et Demarçay, puis par Pelouze et Liebig (2) dans une pensée où les meilleurs chimistes se laissaient aller aisément, comme encore à notre époque, la pensée de considérer une action unique entre deux corps, celle d'*un excès du corps envisagé comme le plus actif.* Liebig et Pelouze ont considéré l'action du sucre et du permanganate comme achevée, seulement avec un excès du dernier. Ils ont versé « une dissolution de ce permanganate » dans une dissolution aqueuse très-étendue de sucre. Ce dernier

(1) *Journ. de pharm.* [2], XXI, 646.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXIII, 139.

» disparaît entièrement, et l'on obtient une dissolution neutre d'oxa-
» late de potasse. Cette décomposition s'opère sans aucun dégage-
» ment de gaz, et *sans qu'il soit possible de trouver aucun autre*
» *produit que de l'oxalate de potasse.* » Ces deux chimistes ont donné la formule de cette action :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 6Mn^2O^7.KO = 6C^2O^3.KO + 12MnO^2HO$$

Il se produirait MnO^2 seul.

84. Maumené a montré l'erreur grave de cette manière de voir. Avant l'acide oxalique, dernier terme de l'action produite par un excès de permanganate, il se produit deux autres acides, dont il a fait la découverte, grâce à sa Théorie générale, et dont il a obtenu plusieurs sels, comme nous allons l'expliquer.

Nous avons déjà donné les premiers points de la Théorie pour cette action (page 3); nous avons vu comment se produisent ces deux acides, inconnus avant les indications de Maumené :

L'acide.....	$C^{12}H^{12}O^{16}$	acide hexépique.	
Et l'acide.....	$C^6H^6O^{10}$	acide trijiénique.	(*a*).

Voici comment on peut obtenir ces acides et leurs sels. On fait dissoudre :

100 grammes de sucre dans 400 à 600 grammes d'eau.
et 100 — de permanganate dans le triple poids au moins.

Il est bon de refroidir les liqueurs, même à 0°. On met la dissolution sucrée en rotation très-vive, pendant qu'un aide verse la solution de permanganate. Si les liqueurs sont froides, elles restent

(*a*) Le lecteur a besoin d'une courte explication sur la règle de nomenclature que j'ai donnée : Tout acide $C^mH^nO^r$ contient un hydrocarbure C^mH^n et de l'oxygène O^r. J'ai proposé pour les hydrocarbures une règle générale imprimée en détail dans le *Bulletin de la Société chimique*, VII, 73. D'après cette règle, $C^{12}H^{12}$ doit être nommé hexène. Pour former le nom d'un acide résultant de l'union de ce corps avec O^{16} j'ajoute la terminaison *ique* comme à l'ordinaire et je marque le nombre des équivalents d'oxygène, ^{16}, par la seizième lettre de l'alphabet *p*. Le nom de l'acide est ainsi hexénépique, et, avec une élision habituelle, hexépique. — Pourquoi ces règles si simples ne sont-elles pas encore adoptées ?.....

mêlées pendant assez longtemps avant d'agir; lorsqu'elles arrivent à une température un peu chaude, +20° à +25°, elles montent rapidement, en quinze ou vingt minutes, à 45° et 50°. A ce point, la couleur caractéristique du permanganate a entièrement disparu, le mélange forme un caillot noir, comme nous l'avons dit, malgré la grande quantité d'eau. Des secousses violentes, ou une nouvelle addition d'eau, permettent de jeter la masse sur des filtres, au travers desquels passe une liqueur parfaitement neutre, parfaitement incolore, dont le goût n'a plus rien de sucré, et qui conserve pourtant un pouvoir rotatoire presque égal à celui du sucre, et de même sens.

Cette liqueur ne contient *pas trace d'oxalate* quand les précautions ont été bien prises.

Traitée par une quantité convenable d'acétate neutre de plomb, elle donne un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. Le précipité, séparé par le filtre, laisse passer une liqueur incolore où l'acétate de $(PbO)^3$ donne un deuxième précipité blanc. Ces précipités, délayés dans l'eau pure, traités par HS, etc., donnent deux solutions fortement acides, où chaque acide est mêlé avec un peu de son *congénère*. La séparation exacte des deux acides est on ne peut plus difficile.

Voici d'abord quelques caractères de la liqueur neutre primitive où ils existent tous deux :

Elle donne avec CaCl un composé cristallin peu soluble. Aucun précipité *d'abord* avec les sels de BaO, Fe^2O^3, Al^2O^3, Cr^2O^3 (aluns ammoniacaux de ces trois derniers). — Avec Fe^2Cl^3 on peut faire bouillir sans réduction. — Avec l'$AgOAzO^5$ un précipité blanc, dans l'obscurité, passant, par le jaune et le brun, à une nuance foncée voisine de celle de PbO^2; — mêmes effets plus rapides à la lumière; au soleil une liqueur brune et un miroir métallique. — Avec les sels de CuO rien à froid, et à la lumière diffuse; au soleil, précipité vert. — Avec Au^2Cl^3 précipité noir bleu, même à froid, et à la lumière diffuse. Ce précipité doit être Au^2ClO d'après ma Théorie.

Le précipité d'argent séché dans l'obscurité, soumis à une légère chaleur, détone à la manière de l'oxalate d'argent, mais en

produisant des vapeurs condensables, à odeur d'acétone et de sucre brûlé.

Ces acides existent dans un grand nombre de matières végétales, principalement dans les plantes saccharifères (cannes, betteraves, raisin, etc.), aussitôt que le sucre a pu éprouver une oxydation. Je les ai trouvés dans le vin (1). Par la même raison, leur présence est inévitable dans les liqueurs de la préparation de l'acide saccharique, etc. (§ 46) (2).

Plus tard j'ai signalé des sels cristallisés formés par les deux acides. L'hexépate de potasse forme des cristaux orthorhombiques peu solubles. Les trijiénates de soude, cuivre, et plomb, de petits cristaux encore indéterminés (3).

55. On a cité l'action du bichromate de potasse comme donnant, en solution aqueuse, à l'ébullition, une oxydation du sucre, par la réduction de l'acide chromique. Cette action n'a pas lieu sans addition d'acide sulfurique. Il se forme de l'alun de chrome et de l'acide hexénique, — d'abord — d'autres produits ensuite.

ACTION DES ALCALIS

56. Le sucre peut subir cette action, à sec, ou dans l'eau. Nous dirons peu de chose du premier cas, dont nous ne donnerons que deux exemples.

Action à sec. — Premier exemple. — Considérons de la soude pure NaOHO. Cette matière reste solide à une température très-supérieure à celle de la fusion du sucre, soit même 180°; leur action est donc de *contact* et l'on a :

$$\boxed{C} \qquad n = \frac{106}{18.8} = 5.64, \text{ soit } \frac{17}{3}$$

$$17NaO.HO + 3C^{12}H^{11}O^{11} = 15NaO.C^2O^3 + 2NaO.CO^2 + 2C^2H^4 + 31H + HO.$$

(1) *Traité du travail des vins*, p. 510.
(2) *Comptes rendus*, LXXV, 85.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, XXII, 2.

Quelle que soit la dose relative des deux corps, telle est leur action *réelle*.

S'il y a excès de sucre, cet excès n'influe pas sur les produits que nous venons d'indiquer ; il se décompose comme s'il était seul, et ajoute ses produits à ceux de la formule. — S'il y a excès de soude, l'oxalate est transformé en carbonate et il se dégage un peu plus d'hydrogène.

En d'autres termes, un alcali hydraté peut transformer le sucre en acide oxalique et acide carbonique, qui restent unis avec l'alcali anhydre, tandis que l'eau qui a fourni son oxygène pour produire les acides, laisse dégager son hydrogène presque entièrement pur, 1/5 de cet hydrogène à très-peu près, ou 8/39, est converti en gaz monhydrobène (gaz des marais).

Il est important de remarquer que la potasse ne donne pas les mêmes produits :

$$19KO.HO + 5C^{12}H^{11}O^{11} = 8KO.C^6H^5O^5 + 3KO.C^4H^3O^3 + 8KO(HO)^3 + HO.$$

On a donc du lactate et de l'acétate.

87. *Deuxième exemple.* — Action de la chaux anhydre CaO :

$$\boxed{C} \qquad n = \frac{106}{8.8} = 12.04$$

$$12CaO + C^{12}H^{11}O^{11} = \underbrace{C^6H^5O}_{\text{Métacétone.}} + \underbrace{C^3H^3O}_{\text{Acétone.}} + 3CaO.CO^2 + 3CaO.HO + 6CaO \quad (a):$$

Ces résultats ont été obtenus par Fremy (1). On peut les produire avec 171 de sucre et 336 de chaux. C'est 1 partie pour 2. « A peine il se dégage quelques bulles de gaz inflammable. » Nous verrons que cet accident est dû aux traces de glucose en pareil cas.

Ce qui est plus difficile à éviter, c'est une action secondaire de la chaux hydratée CaOHO. On voit qu'il s'en produit beaucoup, et cet hydrate donne :

$$\boxed{C} \qquad n = \frac{106}{17.8} = 5.96 \text{ soit } 6.00$$

$$6CaO.HO + C^{12}H^{11}O^{11} = 6CaO.CO^2 + 3C^2H^4 + 5HO \qquad (b).$$

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIX, 8.

C'est pour éviter cette action secondaire que Fremy mettait quatre fois la CaO *nécessaire*, ce qui est huit fois la CaO *utile*. De cette manière le sucre éprouverait l'action d'une chaux trop peu mêlée de CaOHO pour que cette dernière eût un effet marqué.

Récemment cette étude a été reprise par R. Benedikt (1).

Ce chimiste a obtenu un corps nouveau qu'il nomme *isophorone*. C'est le bioxyde de nonodène $C^{18}H^{14}O^2$ qu'on peut considérer comme l'alcool nonofénique $C^{18}H^{12}.H^2O^2$. Benedikt admet comme origine de ce corps une condensation de 3 molécules d'acétone avec séparation de 4 molécules d'eau :

$$3C^6H^6O^2 - 4HO = C^{18}H^{14}O^2,$$

mais rien ne justifie cette action.

La véritable origine est l'action mutuelle de l'acétone et de la métacétone.

M

$$n = \frac{49}{29} = 1.69 \quad \text{soit } \frac{5}{3}$$

$$5C^3H^3O + 3C^6H^5O = C^9H^7O + 2C^{12}H^{10}O^2 + 3HO.$$

Il se forme deux corps : 1° C^9H^7O ou $C^{18}H^{14}O^2$ obtenu par Benedikt (2); 2° $C^{12}H^{10}O^2$ le bioxyde d'hexabène (alcool hexadénique ?) qui lui a échappé probablement parce qu'il se décompose en grande partie. C'est sans doute le reste de ce corps qui lui a paru « au-» dessus de 212°, une faible quantité de liquide beaucoup moins » volatil qui n'a pu être étudiée ». Cette étude doit être refaite avec le soin d'opérer aux températures fixes.

La décomposition de $C^{12}H^{10}O^2$ est plus facile, par CaO et la chaleur, que celle de C^9H^7O, car on a :

$$C^{12}H^{10}O^2 = CO^2 + C^{11}H^{10}.$$

Ce corps $C^{11}H^{10}$ doit donner aisément $C + C^{10}H^{10}$, et $C^{10}H^{10}$ doit se décomposer en partie pour fournir plusieurs C^mH^m ; en effet l'auteur donne pour la nature des gaz : « ils sont formés presque entiè-

(1) L'isophorone. — Le défaut de pareils noms est-il assez frappant ?
(2) *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 127.

» rement d'hydrure de méthyle avec de faibles quantités de carbures » éthyléniques. » L'équation (*b*) montre d'où vient l'hydrure de méthyle (monhydrobène C^2H^4), et nous venons de dire comment se produisent les carbures éthyléniques.

L'action de la chaux sodée sur le sucre a été l'objet d'un examen relatif aux gaz qu'elle peut développer. La substance alcaline était un mélange de :

1 équivalent CaO dont le volume est.....	8.8
1 — NaO.HO —	18.78
Le volume de ce mélange de CaO + NaO.HO était.	27.58,

et le sucre a été chauffé avec partie égale en poids. Son volume est 107, et l'on a :

$$n = \frac{107}{27.6} = 3.88, \text{ soit } 4$$

$$C^{12}H^{11}O^{11} + 4(CaO + NaO.HO) = 7(CaO \text{ ou } NaO.CO^2) + C^4H^4 + 10H + NaO.HO.$$

L'opération bien faite ne donnerait que de l'hydrogène et du diène (C^4H^4). L'auteur a obtenu en traitant les gaz par le brome $C^4H^4Br^2$, et en outre $C^6H^6Br^2$ et $C^8H^8Br^2$. Ce mélange n'était pas intime, et une telle expérience n'apprend rien de sérieux (1).

38. La décomposition du sucrate de BaO donne des résultats analogues ; il se dégage de l'acide carbonique, presque pur d'abord, mêlé ensuite d'oxyde de carbone ; peu à peu de l'hydrogène apparaît, et va sans cesse en augmentant, jusqu'à la fin où il se dégage presque seul. Une grande quantité d'eau peut être condensée ; cette eau est légèrement acide. 900 gr. de sucrate mêlé d'un excès de baryte BaOHO (à très-peu près rendu bibasique), fournissent 250 cc. d'eau contenant l'équivalent de $0^{gr}.893$ SO^3HO. Les gaz entraînent de l'acétone et laissent, au-dessus de l'eau, environ 28 gr. d'un liquide oléagineux bouillant à 220°. Ce liquide donne à l'analyse :

		Calcul C^5H^3O
C	73.21	73.17
H	7.64	7.32
O	19.15	19.51
	100.00	100.00

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIII, 203.

L'action a lieu d'abord avec BaOHO :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{171}{85.5} = 2.00$$

$$2BaO.HO + C^{12}H^{11}O^{11} = BaO.C^4H^3O^3 + BaO.CO^2 + C^6H^6O^2 + CO^2 + 4HO.$$

Elle a lieu en grande partie avec BaO anhydre :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{171}{76.5} = 2.23 \quad \text{soit } \frac{9}{4}$$

$$9BaO + 4C^{12}H^{11}O^{11} = 8C^6H^5O^5.BaO + BaO(HO)^4.$$

Le lactate est facile à reconnaître; cette opération est une des meilleures pour préparer l'acide lactique. Le lactate, plus fortement chauffé, donne :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{81}{76.5} = 1.06$$

$$C^6H^5O^5 + BaO = CO^2BaO + C^5H^3O + 2HO.$$

Le lactate et l'acétate réagissent l'un sur l'autre et donnent :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{157.5}{127.5} = 1.24 \quad \text{soit } \frac{5}{4}$$

$$5C^4H^3O^3.BaO + 4C^6H^5O^5.BaO$$
$$= 6BaO.CO^2 + 3BaO.C^8H^7O^3 + C^6H^8 + 3HO + 5CO + 3H,$$

ou en divisant l'action :

$$3C^4H^3O^3.BaO + 3C^6H^5O^5.BaO = 3BaO.C^8H^7O^3 + 3BaO.CO^2 + 3HO$$
$$2 \qquad + 1 \qquad = 3BaO.CO^2 + 5CO + C^6H^8 + H^3.$$

Ce n'est pas tout. La destruction du butyrate donne :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{79}{76.5} = 1.03$$

$$C^8H^7O^3 + BaO = BaO.CO^2 + C^7H^7O.$$

La butyrone C^7H^7O est entièrement décomposée (elle bout à 140°).

39. *Action dans l'eau.* — Celle-ci mérite beaucoup d'attention de la part du fabricant, parce que les jus sucrés se trouvent, directement ou non, soumis à l'action de quatre alcalis : la potasse, la

soude, la chaux, la baryte. Dans une quantité d'eau égale à plusieurs dizaines d'équivalents — 17 à 18 pour la betterave, le jus à 10 pour 100 représente 1 équivalent de sucre et 171 équivalents d'eau ;— 8 à 9 pour les cannes dont le jus, à 18 pour 100, représente 1 équivalent de sucre et 84 d'eau. Ces alcalis sont nécessairement hydratés, tous ont la formule KO.HO, NaO.HO, etc. Dans certains cas même, ils renferment plus d'eau active. La baryte, par exemple, dont il existe un hydrate cristallisé, $BaO(HO)^8$, doit être étudiée à cet état.

Voici comment ces corps agissent sur les jus sucrés :

Ce qui est certain, c'est que le sucre s'unit avec les bases et forme de véritables composés ; mais ce qui n'est pas moins certain, c'est que la nature de ces composés varie avec l'état de dilution des liqueurs qui servent à les produire. Quand le sucre et la potasse sont en dissolution dans l'eau, les liqueurs, même les plus concentrées, contiennent la potasse KO avec beaucoup plus d'eau qu'il n'en faut pour $KO(HO)^6$, hydrate à poids égaux. C'est cet hydrate qui agit sur le sucre, et encore à poids égaux ; pour cela le sucre s'unit très-probablement à un peu moins de $2KO\ (HO)^6 = 184$ pour former le composé voisin de :

$$C^{12}H^{11}O^{11} : [KO(HO)^5]^2.$$

Ce composé, assez stable tant qu'il est en dissolution, abandonne de l'eau quand on essaye de le dessécher ; une température de 100° peut suffire pour dégager presque tout ce qui dépasse $C^{12}H^8O^8$ (144) $[KO(HO)^3]^2$ (148), et lorsqu'on pousse la dessiccation aussi loin que possible, à l'instant même où la chaleur force l'eau de cette dernière formule à se dégager, le produit ne contient plus de sucre, mais un composé ou un mélange $C^{12}H^4O^4$(108) avec $(KO.HO)^2$ (112). Ces résultats, conséquence naturelle de notre Théorie, ne pouvaient être prévus auparavant, et les chimistes ne pouvaient sans elle se conduire dans le labyrinthe de ces actions complexes.

Le sucrate de potasse découvert par Rollo a été obtenu directement. La potasse s'est, de même que la chaux, unie au sucre. L'alcool, agité à plusieurs reprises avec le mélange, surnage pur. Le

goût sucré a été plus complétement détruit; mais, par l'addition de l'acide sulfurique, il s'est formé du sulfate de potasse, et lorsqu'il a été précipité par l'alcool, la saveur douce s'est trouvée rétablie. (*Ann. de chim.*, XXV, 48.)

On peut encore unir le sucre avec la potasse en versant une solution aqueuse concentrée de l'alcali dans une solution alcoolique de sucre : il se forme un dépôt visqueux où l'analyse a indiqué 12.6 de KO (Vandeeke). C'est à très-peu près $C^{12}H^{11}O^{11}$ $(KO)^2$ (en réalité $(C^{12}H^{11}O^{11})^{16}(KO)^{18.6}$) ce qui vient d'être expliqué.

60. Considérons ensuite la soude NaO.HO.

La soude donne un corps analogue par le procédé de Vandeeke. Ce corps, d'abord « mollasse, » devient plus consistant en le triturant avec de l'alcool. L'acide CO^2 le décompose, mais n'enlève qu'avec peine les dernières portions d'alcali. Soumis à la chaleur, le sucrate s'altère aisément : à +110° il devient entièrement brun. L'analyse a donné 8.2 de NaO (Vandeeke), ce qui ne correspond pas à une formule simple. Soubeiran a trouvé 7.61. Les produits obtenus de cette manière ne sont que des mélanges où la quantité de soude conservée dépend du nombre des lavages à l'alcool. On pourrait obtenir un produit ne renfermant que 6.25 NaO et qui serait à peu près $(C^{12}H^{11}O^{11})^{60}$ $(NaO)^{17}$.

Les alcalis, par exemple la soude, considérée comme unie au sucre, peuvent le modifier profondément, même en dissolution. Il suffit de faire bouillir des dissolutions concentrées pour observer la transformation en acide lactique, ou en acide acétique. Rien de plus facile à comprendre :

Une solution concentrée de soude (D=1350), mêlée avec un sirop de sucre, produit une action vive; il y a échauffement et solidification. La masse pâteuse chauffée davantage, jusqu'à coloration très-légère, donne :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{171}{40} = 4.27 \quad \text{soit d'abord } 4.00$$

$$4NaO.HO + C^{12}H^{11}O^{11} = 2NaO.C^6H^5O^5 + 2NaO.(HO)^2 + HO \qquad (a)$$

$$= 2NaO.C^4H^3O^3 + 2NaO.C^2HO^3 + 3HO + 4H \qquad (b).$$

La première action (*a*) est la seule possible dans des liquides aussi aqueux que les jus ; la seconde ne se produirait qu'avec les matières évaporées à sec et chauffées au-dessus de 200°.

Soit maintenant $\frac{17}{4}$

$$17NaO.HO + 4C^{12}H^{11}O^{11} = \text{les mêmes produits.}$$

le dix-septième NaO.HO reste libre.

Le sucre a donc quelque chose à craindre de l'action des alcalis concentrés, ou agissant avec l'aide du temps.

On voit facilement que ces alcalis qui sont considérés, *tous*, comme agents de conservation, ne méritent pas ce titre absolu. La NaO.HO a une tendance prononcée à transformer le sucre en acide lactique ; à la température ordinaire cette action ne se produit pas ; mais à l'ébullition elle a lieu, et c'est une des raisons pour lesquelles il ne faut pas chauffer les jus, où la chaux a mis en liberté un peu de soude, des sels contenus dans la plante.

La potasse n'a pas autant d'action que la soude. On a :

M

$$n = \frac{171}{56} = 3.05$$

$$3KO.HO + C^{12}H^{11}O^{11} = 3KO.C^{6}H^{3}O^{3} + 5HO.$$

C'est la seule action possible dans les liquides étendus. Elle ne se produit pas à froid ; il ne se forme qu'un sucrate tribasique $C^{12}H^{11}O^{11}(KO.HO)^{3}$.

Le composé bouilli pendant longtemps à l'abri de l'air, avec excès de sucre, devient neutre, et consiste en ulmate de potasse. Avec le contact de l'air il se produit en outre du formiate (1).

Examinons maintenant les résultats donnés par la chaux ; dans toutes les circonstances elle a un grand intérêt.

61. La chaux mérite une attention extrême. Son emploi est certainement celui qui a rendu les plus grands services ; nous devons étudier tous ses détails.

(1) Malaguti, *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIX, 420.

Cette action a été signalée pour la première fois en 1798 par Rollo (1); Ramsay prétendit, en 1809, avoir pu dissoudre dans l'eau sucrée un poids de chaux égal à la moitié de celui du sucre (2). Chose singulière, cette assertion fut contredite, d'une manière absolue, par Boullay, qui soutenait n'avoir « pu dissoudre une plus » grande quantité de chaux dans l'eau additionnée de sucre que » dans celle qui n'en contenait pas » et qui attribua l'action observée par Ramsay à l'emploi du sucre non raffiné, dans lequel on trouvait alors un peu d'acide acétique (même recueil). Il est difficile de comprendre une erreur aussi forte de la part de Boullay (3).

Bientôt la présence de la chaux dans un « très-beau sucre » fut signalée par Fleury. Du sirop de violettes préparé avec ce sucre « perdit au bout de quelques heures sa belle couleur bleue et devint d'un brun verdâtre » (4).

Daniell essaya encore d'obtenir un composé défini de sucre et de chaux : il fit bouillir 10 parties de sucre et 6 de chaux vive dans 15 parties d'eau (j'avoue ne pas comprendre comment une telle masse, très-épaisse, a pu bouillir), et trouva dans le liquide refroidi :

Sucre	33.2
Chaux (par l'acide oxalique)	16.5
Eau	50.3
	100.0

Ce n'est pas là un composé, malgré l'accord de ce résultat avec celui de Ramsay (5).

Péligot donna la première analyse d'un sucrate de chaux en 1838 (6).

Le composé obtenu « en mettant la chaux éteinte en contact avec » une dissolution aqueuse de sucre » dégage de la chaleur et après

(1) *Ann. de chim.*, XXV, 45.
(2) *Bullet. de pharm.*, I, 510.
(3) *Journ. de pharm.* [2], VII, 29.
(4) *Journ. de pharm.*, III, 423.
(5) *Ann. de chim. et de phys.* [2], X, 219.
(6) *Ann. de chim. et de phys,*, LXVIII, 113.

dessiccation contient toujours 14 p. 100 de base correspondant à $C^{12}H^{11}O^{11}CaO$ (calcul, 14.07). C'est un produit incolore, cassant, résiniforme.

Soubeiran reprit la méthode de Daniell, en employant du lait de chaux, et obtint des résultats plus corrects. Il fit agir « un excès de » lait de chaux sur une solution de sucre de canne », filtra et fit dessécher, dans un courant d'air privé d'acide carbonique, sans dépasser 100°. La masse, produite ainsi, ressemble au sucrate de Péligot quant à l'aspect, mais elle contient plus de chaux. Au lieu de $C^{12}H^{11}O^{11}CaO$ ou $C^{24}H^{22}O^{22}(CaO)^2$, Soubeiran a trouvé $C^{24}H^{22}O^{22}(CaO)^3$. Considérant le précédent comme bicalcique, il appela le nouveau sucrate *tricalcique*.

Péligot a, plus tard, admis la formation d'un troisième composé, le sucrate quadricalcique $C^{24}H^{22}O^{22}(CaO)^4$, où CaO = 24.6/100 (1).

Depuis cette époque, Boivin et Loiseau croient avoir obtenu le même composé, le sucrate quadricalcique (en le désignant à la manière de Soubeiran) $C^{24}H^{22}O^{22}(CaO)^4$. On obtient ce composé en saturant de l'eau, sucrée au 1/10, avec du sucrate sexcalcique dont nous allons parler, et mettant cette dissolution dans un bain de glace. Il se produit un dépôt cristallin. On le lave, par décantation, dans un vase fermé, et on le fait sécher avec les précautions connues. Ce précipité cristallin renferme 24.6/100 de CaO. Calcul 24.67.

L'eau n'en dissout pas plus de 3 centièmes. L'eau sucrée le dissout facilement au contraire, et on le trouve redissout quand on laisse fondre la glace.

Les mêmes chimistes ont indiqué le sucrate sexcalcique ; c'est lui qui prend toujours naissance quand on délaye un excès de CaO.HO dans l'eau sucrée ; il y a dégagement de chaleur :

Avec l'eau à 15/100, le sucre s'échauffe de 4°5 (+ 10°5 à + 15°)
l'eau à 30/100, — 9°5 (+ 10°5 à + 20°).

La chaux dissoute correspond à 19 ou 20/100 (à + 10°), ce qui semblerait justifier la pensée de Soubeiran $C^{24}H^{22}O^{22}.(Cao)^3$. Mais :

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIV, 377.

1° Le sucrate $C^{24}H^{22}O^{22}.(CaO)^2$ serait hypothétique ;

2° Il ne peut se former du $C^{24}H^{22}O^{22}.(CaO)^4$ qui se précipite à 0° dans l'eau où on l'aurait produit ;

3° La quantité de chaux varie avec la température 22/100 à 0° —15/100 à +35°.

Par conséquent il ne se forme que du sucrate sexcalcique dissout par le sucre libre indispensable à l'action (1).

Bénédikt a obtenu le sucrate monobasique $C^{12}H^{11}O^{11}.CaO$ en versant du chlorure de magnésium dans la solution de sucre saturée de chaux ; de l'hydrate de magnésie est précipité jusqu'à ce que la dissolution renferme 1 seul équivalent de chaux. Le sucrate isolé est soluble dans l'eau froide ; mais à l'ébullition il donne du sucrate tribasique ; l'alcool ordinaire le précipite (2). Séché à 100°, il serait $C^{12}H^{10}O^{10}.CaO$ (?).

62. On voit combien le sujet manque de clarté ; notre Théorie permet d'en donner :

La chaux introduite dans les jus sucrés est toujours hydratée. Lors même qu'on la prend vive (ou anhydre) elle commence par s'unir avec l'eau avant d'agir sur le sucre. On a donc :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{171}{37} = 4.62 \quad \text{soit } \frac{46}{10} \text{ ou } \frac{23}{5}$$

$$46CaO.HO + 10C^{12}H^{11}O^{11} = 10[C^{12}H^{11}O^{11}.(CaO.HO)^{4.6} \qquad (a)$$

$$= 46CaO.C^2O^3 + 4C^6H^8O^2 + 4CO^2 + 2HO + 122H \qquad (b).$$

L'action (*a*) est la seule possible à froid ; et quoique très-facile à réaliser, elle n'a encore été signalée par personne. Voici comment elle se produit :

100 gr. de sucre candi sont dissous dans 4 litres d'eau ; on fait tomber dans la dissolution 100 grammes de chaux éteinte, en très-peu d'instants tout disparaît, la liqueur est limpide, si la chaux est pure. Au bout d'un certain temps, vingt minutes à peu près, il se forme peu à peu un trouble, et un composé nouveau se dépose, comme

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], VI, 203.
(2) *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 127.

l'ont observé plusieurs chimistes. Rien de plus facile à comprendre.

La chaux CaO.HO a cédé d'abord au sucre seul, et a formé le composé entièrement soluble de l'égalité (*a*) ; mais bientôt l'action de l'eau décompose ce premier produit : elle s'unit à la chaux d'après l'égalité :

[M] $$n = \frac{28}{9} = 3.11 \quad \text{soit } 3.00$$
$$3HO + CaO = CaO(HO)^3,$$

et cet hydrate, à mesure qu'il se forme, donne avec le sucre :

[M] $$n = \frac{171}{55} = 3.11 \quad \text{soit } 3.00$$
$$3CaO(HO)^3 + C^{12}H^{11}O^{11} = C^{12}H^{11}O^{11}(CaO.HO)^3.$$

C'est-à-dire le sucrate tribasique et trihydraté, observé par Ramsay d'abord (1), et plus tard par d'autres chimistes, Soubeiran entre autres (2).

La chaux qui se sépare ne se dépose pas seule : elle est accompagnée de sucrate tribasique dont une partie ne peut rester en dissolution.

Arrêtons-nous, avant d'aller plus loin, sur les caractères de la dissolution ainsi obtenue :

C'est un liquide où la chaux, quoique vraiment unie au sucre, ne perd pas ses propriétés alcalines, comme dans une neutralisation. La liqueur est très-caustique, d'une saveur très-désagréable par conséquent, et très-alcaline. Les caractères optiques du sucre y sont modifiés. Le pouvoir rotatoire est affaibli. J'ai trouvé pour la solution de 16gr,15 sucre, et 12 gr. CaO.HO, à 100 cc. seulement 53° ↗ au lieu de 100, en ne tenant pas compte du dépôt. Une solution de moitié plus faible, additionnée de chaux (à raison de moitié du poids du sucre en CaO) et qui aurait marqué 50° ↗ sans cette addition, ne donne que 31° à la température de + 17°. C'est donc une diminution de 19°, tout restant dissout.

Soumise à l'action de la chaleur, cette dissolution se prend en

(1) *Bull. de pharm.*, I, 510.
(2) *Journ. de pharm.*, I, 469,

pâte épaisse vers 80°. Quand la quantité d'eau ne dépasse pas quatre fois celle du sucre, on peut retourner le vase sans laisser rien tomber. Le composé n'est pas modifié profondément, car le refroidissement suffit pour que la pâte redevienne fluide, et offre les mêmes propriétés, sans aucune exception. Elle ne tarde pas à se troubler, comme celle dont j'ai parlé d'abord, et abandonne un dépôt blanc de sucrate à 9 équivalents d'eau moins soluble. Elle perd en même temps une certaine quantité de sucrate à 4.6 CaO.HO.

Lorsqu'au lieu d'agir comme je viens de l'indiquer on emploie moins d'eau, et qu'on verse dans la solution un poids de chaux hydratée correspondant, en chaux anhydre, à la moitié seulement du poids du sucre, il est facile de voir qu'on obtient le même sucrate tribasique. En effet :

1 équivalent de sucre ..	= 171	
3 — de CaO ...	= 84	ou à bien peu près
la moitié de 171 qui serait..	85.5	

63. Voici le tableau de la solubilité du sucrate de chaux suivant la richesse des dissolutions du sucre, d'après E. Péligot (1).

Sucre dans 100 d'eau.	Densité de cette solution.	Chaux (CaO) dissoute par 171 de sucre.	Chaux (CaO) dissoute par 100 de sucre.	Densité de la solution de sucrate.	Chaux (CaO) dans 100 de résidu sec.	Chaux (CaO) en équivalents.
2.5	1009	27.31	16.01	1014	13.8	0.975
5	1018	30.89	18.07	1026	15.3	1.103
7.5	1027	34.77	20.34	1040	16.9	1.242
10	1036	37.79	22.10	1053	18.1	1.350
12.5	1044	38.30	22.40	1067	18.3	1.368
15	1052	38.82	22.70	1080	18.5	1.386
17.5	1060	39.33	23.00	1092	18.7	1.405
20	1068	39.60	23.15	1104	18.8	1.414
22.5	1075	40.90	23.92	1116	19.3	1.461
25	1082	42.22	24.69	1128	19.8	1.508
27.5	1089	42.48	24.84	1139	19.9	1.517
30	1096	43.02	25.15	1148	20.1	1.536
32.5	1103	43.55	25.47	1159	20.3	1.555
35	1110	44.09	25.78	1166	20.5	1.575
37.5	1116	44.91	26.26	1175	20.8	1.604
40	1122	45.45	26.58	1179	21.0	1.624
		Ajoutée par moi.	Ajoutée par moi.			Ajoutée par moi.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIV, 377.

D'après ces nombres, un liquide sucré ne renfermant que 10 centièmes de sucre, et dont la densité serait à très-peu près 1039, ne peut pas dissoudre plus de 1.357 équivalents de chaux. En d'autres termes, les 10 grammes de sucre contenus dans 100 gr. de liquide ne peuvent pas dissoudre plus de 2.2 gr. de chaux, CaO. Nous verrons, dans le deuxième volume, que les jus sucrés des betteraves, qui ont à peu près cette teneur en sucre, ne dissolvent en effet que 2 gr. de CaO par 100 gr., ou 2 kilogr. par hectolitre, à peu près, suivant leur richesse.

Les nombres les plus élevés sont établis en supposant que la totalité du sucre reste dissoute; cette supposition n'est pas exacte, et l'est d'autant moins que la richesse est plus grande. Ainsi la solution faite avec 30 gr. de sucre dans 100 gr. d'eau, traitée par 10 gr. CaO, laisse 3gr,24 de sucre dans la partie non dissoute. J'ai donné la table, malgré ces erreurs dont on peut tenir compte.

Berthelot a donné des nombres relatifs aux solutions pauvres (1).

Sucre dans 100cc de la solution.	Densité de cette solution.	Chaux (CaO) dissoute par 171 de sucre.	Chaux (CaO) dissoute par 100 de sucre.	Chaux (CaO) en équivalents.	Chaux (CaO) dissoute dans 100cc	Chaux (CaO) dans 100 de résidu sec.	Chaux (CaO) dissoute par 100 de sucre (*).
0.096	1000.36	274.3	160.4	9.797	0.154	61.6	
0.191	1000.71	154.1	90.11	5.503	0.172	47.4	
0.400	1001.49	83.09	48.59	2.967	0.194	32.7	11.48
0.960	1003.58	47.11	27.55	1.683	0.264	21.6	12.11
1.058	1003.95	45.46	26.58	1.623	0.281	21.0	12.61
1.200	1004.48	44.91	26.26	1.604	0.316	20.8	13.90
1.386	1005.17	40.11	23.46	1.433	0.326	19.0	12.87
1.660	1006.19	37.54	21.95	1.341	0.364	18.0	12.99
2.000	1007.46	37.03	21.65	1.322	0.433	17.8	14.29
2.401	1008.96	34.53	20.19	1.233	0.484	16.8	14.03
4.850	1018.09	36.32	21.24	1.297	1.031	17.5	18.20

(*) En supposant que l'eau dissout la même quantité de chaux que l'eau pure, et déduction faite de cette quantité. — Les colonnes 2, 3, 4, 5 et 8 sont ajoutées par moi.

64. L'action de l'acide carbonique sur la dissolution aqueuse du sucrate de chaux est très-remarquable. Cet acide peut être ab-

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVI, 176.

sorbé en quantité considérable, avant de produire un précipité ; le carbonate de chaux, qui prend naissance, forme avec le sucrate calcaire un composé de sucre, chaux et carbonate de chaux hydratés, dont la véritable composition est variable avec les proportions relatives de ses éléments. Ce composé, d'abord soluble dans un excès de sucrate de chaux (ou, ce qui revient au même, dans de l'eau sucrée qui lui enlève une partie de sa chaux, et forme cependant un produit encore soluble), cesse de rester en dissolution quand l'excès de sucrate calcaire n'existe plus. Il apparaît alors sous la forme d'un corps blanc, laiteux, de consistance gélatineuse, assemblage de cristaux tellement déliés que personne n'a pu, jusqu'à présent, distinguer leur forme. La formation de ce produit a lieu rapidement quand l'acide carbonique atteint les proportions convenables, et fait prendre en masse, quelquefois très-consistante, le liquide où il est formé.

D'après Boivin et Loiseau, ce corps présente la composition suivante :

$$C^{12}H^{11}O^{11}\,(CaO.HO)^3;\,(CaO.CO^2)^3 \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{11}O^{11}(CaO)^6(CO^2)^3,$$

formule où l'on voit que la moitié de la CaO serait unie à du sucre, en proportion correspondante au sucrate tribasique, et l'autre moitié à de l'acide carbonique, en quantité équivalente, comme dans le carbonate de chaux. Il est d'ailleurs facile de reconnaître que ce dernier sel n'est pas isolé, ce qui a conduit ces chimistes à dénommer le composé total : *sucrate d'hydrocarbonate de chaux* (1).

Il paraît très-difficile de donner une idée précise de la formation de ce composé, parce que sa composition, je le répète, semble variable; voici une expérience qui le prouve :

Une dissolution de sucre formée de 100 grammes sucre candi et 600 à 800 gr. d'eau, reçoit 60 gr. de CaO.HO (préparés avec le marbre), il se dissout environ 22 gr. de CaO anhydre, et la solution représente à très-peu près $S^3(CaO)^4$ (2). Si l'on filtre, la liqueur très-

(1) *Comptes rendus*, LX, 164.
(2) $S=C^{12}H^{11}O^{11}$.

limpide absorbe une certaine quantité de CO^2 sans se troubler, à la seule condition d'agiter le liquide assez fortement, pour ne pas laisser des bulles de gaz pur se maintenir à la surface, et agir *en excès*. On ne peut toutefois prolonger l'introduction du gaz sans former un trouble persistant, dont nous parlerons tout à l'heure.

Mais si, au lieu de filtrer, on laisse le liquide avec toute la chaux, dont la moitié environ n'est pas dissoute, et si l'on y amène CO^2, le gaz est absorbé en grande quantité, et donne, par filtration, une liqueur où l'acide carbonique peut offrir une vive effervescence quand on ajoute un acide en excès, par exemple de l'acide chlorhydrique.

Si l'on titre la richesse alcaline du liquide primitif, sucrate de chaux, et celle du liquide carbonaté, sucrate d'hydrocarbonate, on trouve que ces richesses sont très-sensiblement : : 2 : 3. Le liquide est devenu en apparence $S^3(CaO)^6(CO^2)^2$. Le titrage peut être fait à diverses époques, c'est-à-dire après des absorptions de plus en plus grandes ; il donne toujours la même richesse pour la partie filtrée, tant qu'on n'a pas atteint la précipitation abondante du sucrate d'hydrocarbonate insoluble.

63. Voyons comment la formation de ce dernier a réellement lieu :

Pour le comprendre, il faut être bien pénétré des vraies conditions de l'expérience, et ne plus négliger, comme on l'a fait jusqu'à présent, de tenir exactement compte de l'état d'hydratation de tous les corps employés.

Le sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$ ne s'unit pas avec l'eau ; il reste anhydre.

Il n'en est pas de même de la chaux. Il est bien évident qu'elle forme un hydrate ; mais ce n'est pas seulement l'hydrate CaO.HO, elle va plus loin ; elle s'unit à un poids égal d'eau, 28 à 27, et forme l'hydrate $CaO.(HO)^3$. On en a eu la preuve dans les expériences de Gay-Lussac, qui a obtenu cet hydrate cristallisé (1). Le sucre s'unit à cet hydrate et l'on a :

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XVI, 213.

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{171}{55} = 3.11 \quad \text{soit } 3.00$$

$$C^{12}H^{11}O^{11} + 3[CaO.(HO)^3] = C^{12}H^{11}O^{11}.[CaO.(HO)^3]^3$$

C'est cette action, inévitable quand on chauffe, qui donne le sucrate tribasique connu.

Lorsque ce composé, produit à froid, se trouve mis en présence du carbonate de chaux hydraté $CO^2.CaO.(HO)^4$, observé par Pelouze dans les conditions mêmes de ces expériences, les deux corps s'unissent, de même à poids égal, et l'on a :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{336\ (171 + 165)}{95\ \ (50 + 45)} = 3.53 \quad \text{soit } 3.50.$$

Ce qui conduit à :

$$2\ C^{12}H^{11}O^{11}.[CaO(HO)^3] \quad \text{unis avec} \quad 7CO^2CaO.(HO)^5,$$

et en réunissant les parties séparées des mêmes éléments :

$$(C^{12}H^{11}O^{11})^2(CaO)^{13}(CO^2)^7(HO)^{41}.$$

C'est la composition *vraie* du sucrate d'hydrocarbonate. On voit qu'elle se réduit à :

$$C^{12}H^{11}O^{11}(CaO)^{6.5}(CO^2)^{3.5},$$

et il est facile de comprendre pourquoi les auteurs ont adopté :

$$C^{12}H^{11}O^{11}(CaO)^6(CO^2)^3.$$

Nous négligeons l'eau, 41 HO, qui s'élève à 30.02/100, et peut être enlevée par une simple dessiccation, à froid, dans l'air sec, *presque à l'insu* du chimiste.

Il n'est pas nécessaire d'expliquer maintenant, en détail, les divers phénomènes que l'on observe, quand le sucrate d'hydrocarbonate demeure en présence d'un excès de sucre, ou de sucrate de chaux, ou d'acide carbonique. On trouvera cette explication, dans tous les cas, en établissant avec exactitude les proportions des mélanges et calculant, comme nous venons de le faire, l'action des corps qui se trouvent en excès.

Quelques chimistes ont pensé que le sucrate d'hydrocarbonate est un simple mélange de sucrate et de carbonate; mais notre théorie montre que c'est un composé défini.

Le sucrate de chaux soumis en dissolution à l'action de la pile donne du carbonate hydraté (les angles 96° à 97°—84° à 83° Dufrenoy), d'après Becquerel (1).

66. Le sucrate de chaux conservé dans un flacon, bouché avec du liége, pendant quatre ans, a donné des résultats que Braconnot croyait dus à l'action intestine, mais qui le sont à l'oxygène de l'air. Du carbonate et de l'acétate ont été produits, en même temps que de l'acide hexénique (mannitique), ou de l'acide hexépique (2).

67. Le sucrate de chaux dissout le carbonate. Un mélange de CaCl et $NaO.CO^2$, qui revient à NaCl et CO^2CaO, ne produit pas ce résultat dans du sucrate de chaux. Une dissolution de $CaO.CO^2$ dans le sucrate est décomposée par le chlorhydrate d'ammoniaque; il se forme du sucre, du chlorure de calcium, de l'ammoniaque qui se dégage, et il se précipite du CO^2CaO pur (Barreswil) (3).

68. Le sucrate de chaux dissout le phosphate de cette base $PhO^5.(CaO)^3$. Il suffit d'une heure pour dissoudre ce sel gélatineux (4).

69. Le sucrate de chaux a été employé comme alcali, pour le titrage des vinaigres, par Gréville (5).

On a tiré du sucrate de chaux un parti singulier pour une application industrielle importante : le tannage des cuirs. Turnbull, tanneur anglais, a imaginé pour rendre les peaux très-perméables au tannin, de les débarrasser de la chaux du dépilage par une solution de sucre. Le tannin est absorbé en quinze jours au lieu de dix-huit mois (6).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVII, 5.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVIII, 337.
(3) *Journ. de pharm.* [3], XIX, 330.
(4) *Comptes rendus*, XXXII, 859.
(5) *Journal de pharm.* [3], XXIV, 288.
(6) *Comptes rendus*, XXII, 75.

70. Les sucrates de potasse, soude, chaux, dissolvent, avec un petit excès de sucre, l'oxyde de cuivre récemment précipité en prenant une couleur bleue, semblable à celle de la dissolution du même oxyde dans l'ammoniaque. Le sucrate de baryte et celui de strontiane ne possèdent cette propriété qu'à un degré très-faible (Becquerel) (1). Les dissolutions de potasse et de soude portées à l'ébullition déposent du protoxyde rouge; on peut ajouter du bioxyde hydraté, décomposer tout le sucre et transformer en carbonate de potasse, et un peu d'acétate. (Voy. *Lactose.*)

Les oxydes d'argent, d'or et de platine sont réduits à l'état métallique dans les mêmes conditions.

Les sucrates de CaO, BaO, SrO donnent un composé $Cu^2O.CaO$, etc. Par cette double raison, le sucre, mêlé aux dissolutions métalliques, empêche la précipitation des oxydes quand on ajoute des alcalis.

71. L'ammoniaque même est capable de s'unir au sucre; le gaz est absorbé à froid d'après Berzelius, et augmente le poids du sucre de 26 centièmes. Il est bien probable que l'eau n'a pu être exactement éliminée du gaz, et a joué un rôle dans cette action :

171 de sucre absorbent 44.46 qui $= 17 \times 2.62$.

En outre Berzelius donne une formule d'après laquelle :

171 n'absorberaient que 9.338 d'ammoniaque à 2HO.

Il est impossible d'accorder les deux résultats. L'absorption de l'ammoniaque est le seul fait certain (2).

72. La baryte peut être facilement unie au sucre. Ramsay a observé une augmentation de densité de 1040 à 1046 (3). Péligot a obtenu cette combinaison en mettant de l'eau de baryte en contact avec une dissolution aqueuse du sucre au 1/3; en quelques instants se déposent des cristaux micacés, dont la formation est rendue

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVIII, p. 15.
(2) *Ann. de chim.*, XCV, 59.
(3) *Bull. de pharm.*, I, 511.

plus facile par la chaleur. Il trouva la composition $C^{12}H^{11}O^{11}BaO$ pour le sel séché dans le vide, à froid ou à +200° (1). Cette composition, contestée par Liebig (2), fut confirmée par Soubeiran (3).

On remarquera que l'union a lieu d'abord entre $C^{12}H^{11}O^{11}=171$ et $BaO.(HO)^{10}=166.5$, poids sensiblement égaux. C'est la chaleur qui sépare le composé $C^{12}H^{11}O^{11}.BaO$, dans lequel les poids n'ont pas le rapport 1 à 3 et où par conséquent une partie de la BaO est libre.

On peut conserver le sucrate même à +170° (4).

73. La strontiane peut aussi être unie au sucre.

Ramsay avait observé une augmentation de densité, de 1040 à 1080, par la saturation. Le sucrate peut être obtenu en cristaux *inaltérables*, décomposables par CO^2 (5). Nous en reparlerons dans le 2e volume.

74. L'existence du sucrate de magnésie a été longtemps incertaine.

Ramsay n'avait presque pas obtenu d'augmentation dans la densité (6).

Récemment encore, Benedikt déclarait que « tous ses essais pour » obtenir un saccharate magnésien sont restés infructueux » (7). J'ai obtenu ce saccharate de la manière suivante :

171 grammes sucre candi dissouts dans 200 gr. d'eau ont reçu un équivalent de MgO, à l'état d'hydrate (précipité du sulfate par la soude caustique), et ont été abandonnés trente-six heures. On a jeté sur le filtre, et lavé jusqu'à production de 1 litre liqueur. Le pouvoir rotatoire paraît un peu affaibli. Au lieu de 104°6 on ne trouve pas plus de 90°. — 100 cc. de cette dissolution évaporés, calcinés,

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVII, 125.
(2) *Traité de chim. organ.*, I, 489.
(3) *Journ. de pharm.*, I, 472; et II, 103.
(4) *Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 425.
(5) *Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 139.
(6) *Bull. de pharm.*, I, 511.
(7) *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 279.

laissent une cendre blanche, soluble avec dégagement de chaleur dans l'acide sulfurique, précipitable par l'ammoniaque (faiblement), par le phosphate d'ammoniaque (en abondance).

Mais c'est une apparence; le résidu laissé sur le filtre, carbonaté, filtré, l'eau mise à 500 cc. marque 24°↗; elle contient du bicarbonate de magnésie. L'ébullition précipite du carbonate neutre. L'acide chlorhydrique dégage des *torrents* de CO^2. Un instant d'ébullition donne à la liqueur, inactive d'abord avec les solutions alcalines de tartrate de cuivre, le pouvoir de réduire fortement ces solutions.

Il est donc bien clair que le sucrate de magnésie existe, et que sa solubilité est notablement au-dessous de 191 grammes sucrate sec au litre.

L'importance de ce fait paraît, d'ailleurs, démontrée par le bon usage des chaux de la nature la plus diverse; plusieurs sont certainement magnésiennes, et l'on n'en a jamais eu de mauvais résultats dans les fabriques. (Voy. les *Analyses de chaux* dans le 2e volume).

75. Le peroxyde de fer donne une dissolution précipitable par le sulfhydrate d'ammoniaque, et non par l'ammoniaque ou le prussiate.

76. Les oxydes de manganèse n'ont pas d'action sensible. L'acide antimonique en a une très-faible. L'oxychlorure d'antimoine est sans action (Peschier) (1).

77. Le sucre peut être facilement uni au protoxyde de plomb. Il suffit, d'après Berzelius, de mettre l'oxyde finement pulvérisé dans l'eau sucrée; d'abord il se dissout, puis il se forme peu à peu une poudre blanche, légère, qui rend tout le liquide opaque. Cette poudre recueillie sur un filtre, lavée à l'eau bouillante, et séchée dans le vide, est tout à fait insoluble dans l'eau, par conséquent sans saveur. L'acide carbonique et, à plus forte raison, les autres acides en séparent le sucre. Chauffée, à un certain point, elle s'enflamme, et laisse un mélange de plomb métallique et d'oxyde (à l'air).

(1) *Journ. de pharm.*, III, 508

Berzelius a trouvé dans ce sucrate 58.26/100 d'oxyde de plomb $C^{12}H^{10}H^{10}(PbO)^2$, calcul 57.92, et pas d'eau (1).

Péligot prépara le même composé par le procédé de Berzelius, et par un autre procédé, l'action du sucre et de l'acétate de plomb ammoniacal (2). Il fit sécher le composé d'abord à 170°, puis pour répondre à l'objection de Berzelius (3) seulement à 106°, et trouva la formule $C^{24}H^{18}O^{18}(PbO)^4$ (4), qui fut confirmée plus tard par Soubeiran (5).

Vogel publia, presque en même temps que Berzelius, les résultats d'une étude analogue; il affirme la combinaison du sucre avec l'oxyde de plomb et la formation de composés liquides et solides, mais sans donner d'analyses (6).

La litharge, traitée à l'ébullition, donne une dissolution très-chargée de plomb. Évaporée dans une étuve elle laisse une masse visqueuse, pas de cristaux. Concentrée bouillante, elle donne en refroidissant à l'abri de l'air du sucrate mamelonné très-léger et sans saveur, insoluble dans l'alcool comme dans l'eau. 100 grammes de sucre ont dissout 5.4 de litharge.

Le minium donne une solution très-riche aussi en protoxyde. 100 grammes sucre en prennent 6 gr.

Le bioxyde (pur), à l'ébullition, donne un corps blanc, et cède 6 grammes à 100 gr. de sucre, comme le minium; il se forme de l'hexénate de plomb.

Le point capital de ces expériences, c'est la stabilité remarquable du sucre réduit à $C^{24}H^{18}O^{18}$. Le sucrate de plomb délayé dans l'eau et traité par l'acide carbonique, ou mieux par l'hydrogène sulfuré, donne, avec ce dernier par exemple :

$$C^{24}H^{18}O^{18}(PbO)^4 + 4HS = 4PbS + C^{24}H^{22}O^{22},$$

en d'autres termes il reprend l'eau perdue pour s'unir au protoxyde

(1) *Ann. de chim.*, XCV, 59.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVII, 124.
(3) *Comptes rendus.*
(4) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXXIII, 103.
(5) *Journ. de pharm.* [3], I, 476.
(6) *Ann. de chim.*, XCV, 297.

et redevient sucre cristallisable pur, même après avoir été chauffé à 170°; ce point me paraît exiger une nouvelle étude.

Déjà la même étude reprise par Boivin et Loiseau les a conduits à un résultat nouveau. Ils ont préparé le sucrate : par le procédé de Berzelius, mais en ajoutant un lavage à l'alcool; par le procédé de Péligot; par celui de Soubeiran, mais avec du sucre en excès; et dans tous les cas le sucrate a été obtenu tribasique, avec 70/100 de PbO :

$C^{12}H^{8}O^{8}.(PbO)^{3}$ calcul 69.91 (1).

Ce sucrate est soluble dans l'eau sucrée qui laisse déposer peu à peu du sucrate bibasique. Les auteurs n'ont pas expliqué comment ils obtiennent un sucrate tribasique, par le même procédé qui a fourni le bibasique à Péligot, si ce n'est parce que ce chimiste aurait employé un excès de sucre.

Il est clair que ce sujet réclame de nouvelles études.

78. Lorsque l'oxyde de plomb se dissout dans le sucre, il s'hydrate et forme un composé très-soluble :

$$\frac{3}{2}C^{24}H^{22}O^{22} = 513$$
$$4\,PbO.(HO)^{2} = 518$$

où les deux composants offrent des poids à peu près égaux. Peu à peu l'insolubilité d'un composé anhydre $C^{24}H^{18}O^{18}.(PbO)^{8}$ où les poids sont :

$C^{24}H^{18}O^{18} = 306$ ou 1
$8PbO = 892$ ou 3 à très-peu près.,

détermine la précipitation de ce composé. C'est lui qu'on obtiendrait si la précipitation avait lieu hors l'influence d'un excès de sucre; mais cet excès, qui est $2\,C^{24}H^{22}O^{22}$, enlève 4 PbO, sans pouvoir dominer complétement l'action chimique, et prendre les 43 PbO dont il aurait encore besoin, mais qu'il se procure aisément en

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], VI, 204.

dissolvant une partie de l'oxyde de plomb mis en expérience (soit pur, soit en acétate ammoniacal).

79. Une conséquence intéressante pour la pratique des analyses, c'est qu'une solution de sucre traitée par un excès de protoxyde de plomb lui cède tout le sucre et ne retient plus rien après filtration ; malheureusement cette absorption demande du temps.

80. L'insolubilité du sucrate de plomb peut faire considérer le sucre comme un contre-poison des dissolutions plombiques. Voici un fait qui le montre :

« Pendant la campagne de Russie on avait enfermé plusieurs » pains de sucre dans une caisse qui contenait quelques flacons » d'extrait de saturne. Un de ces flacons ayant été brisé, le liquide » s'épancha et le sucre en fut imprégné. Dans la pénurie qu'amena » la circonstance, on fut obligé d'avoir recours à ce sucre, et quoi- » qu'on l'employât avec les ménagements que requérait la connais- » sance du danger auquel on s'exposait, on n'était nullement rassuré » sur les effets qu'il allait produire. Mais loin de causer les acci- » dents fâcheux que l'on redoutait, le sucre devint une nourriture » salutaire pour ceux qui en firent usage ; il leur rendit même une » vigueur, une énergie qui leur fut très-utile pour supporter les » fatigues de la marche (1). »

81. Vogel a étudié l'action des oxydes de mercure sur le sucre.

Le bioxyde de mercure est réduit en protoxyde par le sucre : l'action est lente. Il doit se former de l'acide hexénique.

SUCRE ET CHLORURES

82. Les chlorures des métaux alcalins donnent, avec le sucre, des composés fort importants. Voici les faits déjà connus pour ces composés :

Sucrate de chlorure de sodium $(C^{12}H^{11}O^{11})^2NaCl(HO)^4$. — Ce

(1) *Journ. de pharm.* [2], IX, 358.

composé, entrevu par Péligot, mais dont l'existence était niée par Soubeiran et Mitscherlich, a été découvert par Maumené, dont H. Gill a confirmé, peu de temps après, toutes les observations (1). Maumené l'obtient en faisant dissoudre 342 grammes de sucre candi dans une eau salée formée de 58.5 de sel ordinaire, NaCl, et 300 à 350 gr. d'eau, sans faire chauffer pour dissoudre le sucre. On place la dissolution au-dessus d'un vase contenant 2 kil. d'acide sulfurique, sous une cloche dont les bords, bien dressés et enduits d'un petit bourrelet de suif, sont appuyés sur une plaque de verre, et ne laissent à l'air de cette cloche aucune communication avec l'air extérieur. En quelques semaines la dissolution de sucre et sel perd l'eau excédante, devient un sirop très-épais, dans lequel se forment des cristaux qui atteignent aisément 15 millimètres et offrent tous les caractères de transparence, netteté de formes, etc., des plus belles cristallisations.

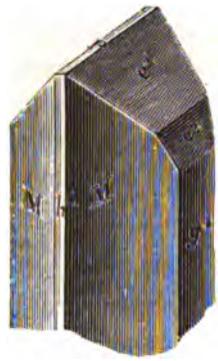

Fig. 3.

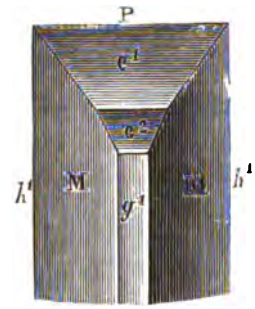

Fig. 4.

Ce sont des prismes orthorhombiques (fig. 3 et 4) dont les faces M M sont toujours développées, g^1 très-restreinte, h^1 fort rare et presque nulle; P assez souvent conservée, mais très-réduite; e^1, e^2, bien accusées et presque toujours dans le même rapport. La constance de la forme et le profil quadrangulaire (fig. 4) permettent de distinguer les cristaux avec la plus grande facilité.

(1) *Journal des fabricants de sucre*, 11 mai et 12 octobre 1871.

L'illustre minéralogiste Descloizeaux a bien voulu récemment en faire l'examen. Voici les résultats : « Ces cristaux ont, en général, des » faces trop arrondies, ou trop striées, pour fournir des mesures » d'angles parfaitement précises ; mais, d'après leurs caractères op- » tiques, on peut être à peu près sûr qu'ils appartiennent au prisme » rhomboïdal droit. En plaçant verticalement le prisme de 132° 40', » qu'on peut prendre pour primitif, le plan des axes passe par l'a- » rête du biseau *e e* = 103° à 104°. La bissectrice aiguë est *positive* » et normale à l'arête M M ; la dispersion des axes est assez forte, » et les axes rouges sont plus écartés que les bleus. »

Cette étude de l'éminent cristallographe ne laisse aucun doute sur la forme de ce composé. Nous avons bien le système orthorhombique, essentiellement différent de celui du sucre pur.

Outre les angles que Descloizeaux a bien voulu déterminer, M. M et e^1, e^1, on trouve :

M. M.	= 132°40'	M. e^1	=
M. P.	= 90°	M. e^2	=
M. h^1	= 113°40'	e^1. e^1	= 103° à 104°
M. g^1	= 156°20'	e^2. g^1	= 147°16'
		e^1. P.	= 141°49'

La densité des cristaux est 1.574 à + 15°.

Soumis à l'action de la chaleur, ils fondent vers 100°, et peuvent être conservés longtemps à cette température sans altération notable. Il faut au moins 115° pour que les cristaux commencent à perdre de l'eau ; on peut monter jusqu'à 147°, et laisser cette température durer tant qu'on voudra, sans faire perdre à la matière sirupeuse plus de 4.13 pour 100 d'eau, ou 2 HO. Le composé est réduit ainsi à $(C^{12}H^{11}O^{11})^2NaCl(HO)^2$ en apparence ; mais, en réalité, le sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$ ne s'est pas conservé ; il s'est uni avec l'eau restante, et a formé du glucose, très-actif sur la liqueur Trommer. La véritable formule est donc $(C^{12}H^{12}O^{12})^2.NaCl$. Le composé est devenu du glucosate sec.

A une température plus élevée, 170° à 180°, ce corps perd 16 HO et se réduit à un mélange noir de caramélin et de sel $(C^{12}H^4O^4)^2+NaCl$.

On sépare les deux composés par l'eau, qui donne une solution parfaitement incolore, et du caramélin insoluble dans les alcalis.

La dissolution du sucrate dans l'eau présente exactement le pouvoir rotatoire du sucre que les cristaux contiennent. 16gr.15 mis à 100 cc. marquent au saccharimètre 77°.5 à 78° ↗.

La composition des cristaux est alors :

	Équivalents.	Centièmes.	MAUMENÉ (moy. de 3).	H. GILL (moy. de 7).
$(C^{12}H^{11}O^{11})^2$...	342	78.35		
NaCl.....	58.5	13.40	13.295	13.454
4HO.....	36	8.25		
	436.5	100.00		

ce qui équivaut à $(C^{12}H^{12}O^{12})^2NaCl(HO)^2$, résultat des plus remarquables sur lequel nous reviendrons en parlant du glucosate.

Maumené a constaté en outre l'existence du sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$ dans les cristaux. 24 grammes ont été décomposés par l'azotate d'argent, 92 gr. par l'azotate de plomb (addition d'un peu de chaux, de sulfhydrate d'ammoniaque, etc.). Il a obtenu dans le premier cas 15 gr. et dans le second 17 gr. de sucre cristallisé. On aurait pour le premier cas 18gr.804, pour le second 32gr.082 à extraire, mais *les premiers jets* obtenus suffisaient à lever tous les doutes (1).

83. *Sucrate de chlorure de potassium.* — Ce composé paraît ne pouvoir être obtenu. H. Gill a essayé de le produire; mais il a complétement échoué. Même avec des solutions de 2 $C^{12}H^{11}O^{11}$ et KCl, on n'obtient pas de composé défini. Les cristaux ont offert de 1.3 à 19.6 pour 100 de KCl.

Ch. Violette croit avoir expliqué cette impossibilité par les substitutions et l'isomorphisme. Ce chimiste a obtenu des cristaux dont les formes coïncideraient, suivant lui, avec celles du sucre pur. C'était réellement du sucre sans chlorure.

Angle des faces verticales, 100°40'. Zone parallèle à la petite diagonale :

(1) Voy. *Comptes rendus*, LXXII, 503 et LXXVI, 549; *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 289; et *Journal des fabr. de sucre*, 11 mai 1871.

131° 27′	131° 18′
115° 55′	115° 55′
140° 25′	140° 20′
150° 23′	150° 15′

Il en conclut que le sucrate est isomorphe avec le sucre; c'est là une hypothèse qui n'est aucunement justifiée. Il faudrait, avant tout, prouver l'existence du sucrate que H. Gill refuse d'admettre, après des études spéciales très-attentives, et que Ch. Violette lui-même n'a pu établir, puisqu'il avoue avoir seulement obtenu « *des cristaux contenant des proportions variables* », comme H. Gill (1). Je n'ai pas été plus heureux.

84. Ch. Violette n'a pas craint de tirer de ces résultats une conclusion dont il est impossible d'admettre l'exactitude. Ce chimiste s'appuie sur la prétendue existence du sucrate de chlorure de potassium pour soutenir une seconde hypothèse, celle de la substitution du chlorure de potassium à deux équivalents d'hydrogène. On aurait d'après lui :

Sucre..... $C^{24}H^{22}O^{22}$
Sucrate de chlorure de potassium... $C^{24}H^{20}KClO^{22}$.

Mais Ch. Violette ne donne à l'appui aucune preuve expérimentale, et jamais pourtant ces preuves ne sont plus nécessaires. Il n'a pas été frappé d'une conséquence on ne peut plus grave, que son hypothèse ne saurait éviter, et qui reste, non-seulement sans explication aucune, mais en outre combattue par tous les faits. Nous n'avons pas besoin de dire cette conséquence aux chimistes, elle leur saute aux yeux : où est passé l'hydrogène que le chlorure de potassium aurait remplacé ? S'est-il dégagé, ou bien a-t-il formé un composé nouveau ? l'équation de la substitution est-elle :

$$C^{24}H^{22}O^{22} + KCl = C^{24}(H^{20}KCl)O^{22} + 2H \qquad [1]$$

ou bien : $$2C^{24}H^{22}O^{22} + KCl = C^{24}(H^{20}KCl)O^{22} + C^{24}H^{24}O^{22} \qquad [2].$$

L'équation [1] correspondrait à un dégagement d'hydrogène gazeux dont il serait impossible de ne pas s'apercevoir, car 100 gram. de sucre produiraient $13^{lit}.91$ de gaz à $+15°$ et 0.760. Il est clair que ce dégagement n'a pas lieu.

(1) *Comptes rendus*, LXXVI, 485.

L'équation [2] est-elle plus vraie? pas davantage. Le produit $C^{24}H^{24}O^{22}$ ne serait plus du sucre. Son pouvoir rotatoire et ses propriétés chimiques seraient très-différents. Personne n'a signalé le moindre indice d'un corps de cette nature, dont le sucre devrait fournir un peu plus de la moitié de son poids, $\frac{173}{342}$. Pour moi, je puis opposer une dénégation des plus formelles. Ch. Violette, qui veut ne pas guérir de la maladie des substitutions, est allé jusqu'à dire que le sucrate de chlorure de sodium est le produit d'une substitution tout à fait semblable à celle du chlorure de potassium, *quoique le potassium et le sodium ne donnent* JAMAIS *de composés vraiment homologues*, et il en résulte la même conséquence. On devrait obtenir les $\frac{173}{342}$ du sucre employé transformés en $C^{24}H^{24}O^{22}$. Or je puis dire que dans les nombreuses préparations de sucrate que j'ai faites, le sucre fournit jusqu'à la dernière parcelle des cristaux identiques, et dont la forme est si constante que le moindre doute, à l'égard de cette identité, me paraît une impossibilité absolue.

Nous reviendrons sur ce sujet en étudiant la composition rationnelle du sucre (§ 113).

85. *Sucrate de chlorhydrate d'ammoniaque.* — H. Gill a trouvé les mêmes difficultés pour obtenir cette combinaison que pour la précédente. La proportion de $HCl.H^3Az$ a varié, de 0.78 à 7.20 pour 100, dans les cristaux, qui ont les formes du sucre, mais une déliquescence prononcée. En général ils ne sont pas transparents.

Les formes cristallines ne sont pas constantes. Rammelsberg, Hankel, Wolff et Miller ont tous obtenu des résultats différents (1).

86. *Sucrate de chlorure de mercure.* — Boullay a étudié la dissolution aqueuse des deux corps : elle se trouble en peu de temps; portée à l'ébullition elle donne un dépôt de Hg^2Cl et de l'acide ulmique (« matière légère »); le résidu, calciné, dégage HCl et

(1) Rammelsberg, *Handbuch der Krystallographischen Chemie*, § 397. — Miller, *Cambridge Philos. Transact.*, VII, 209.

Hg coulant (1). Maumené a obtenu un composé cristallin en évaporant un mélange de 2 équivalents $C^{12}H^{11}O^{11}$, 1 NaCl et 1 HgCl, dissout dans de l'alcool faible, et placé auprès d'un vase d'acide sulfurique, sous une cloche. Tout a cristallisé. (Voy. chap. V.)

87. Le sucre paraît capable d'union avec le perchlorure de phosphore (?) par analogie (2).

88. *Sucre et bromures.* — Le bromure de sodium n'a pas fourni de composé aussi net que le chlorure. H. Gill a cependant obtenu des cristaux, mais petits et confus, dont l'analyse a donné :

		Calcul.		
		$C^{24}H^{22}O^{22}.NaBr(HO)^4$	$(HO)^3$	$(HO)^2$
NaBr...	22.07	21.42	21.82	22.24
HO....	5.49	7.48	5.72	3.89,

résultats qui ne s'accordent bien avec aucune formule, et ne peuvent s'expliquer, sans admettre une légère altération du sucre. Il semble que l'on doit adopter $C^{24}H^{22}O^{22}NaBr(HO)^3$.

Le brômure de potassium a donné des résultats très-analogues à ceux du chlorure : cristaux souvent très-limpides et tranchants, de 5 à 6 millimètres pour les dimensions extrêmes, anhydres, mais contenant de 7.56 à 28.15 pour 100 de BrK. Leur apparence ne les distingue pas du sucre pur.

89. *Sucre et iodures.* — L'iodure de sodium forme avec le sucre un composé magnifique dont les cristaux, parfaitement incolores, atteignent de grandes dimensions (j'en ai eu de 70 millimètres) ; la forme en est représentée fig. 5, d'après Miller :

Système oblique											
						c. a..	85°20′	*c. m..*	87°56′
a..	100	*t..*	101	*s..*	111	*c. v..*	54°26′	*c. r..*	77°29′
c..	001	*m.*	110	*r..*	332	*c. t..*	118°53′	*c. s..*	72°30′
v..	101					*a. m.*	63°46′	*v. s..*	58°52′

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 292.
(2) *Ann. de chim.*, XLIV, 176.

Clivage *c* parfait ; *a* moins distinct.

Les formes correspondantes à *r*, *s*, *v*, *t* sont rares. Leurs angles avec *c* ou les autres faces sont exposés à une grande incertitude.

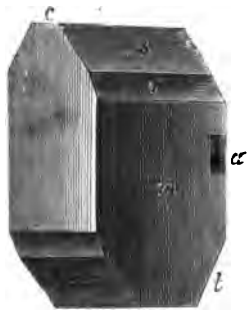

Fig. 5.

Les cristaux forment des macles ; la face du groupement est à $\mathfrak{S} = 9°.20'$. — angle des axes optiques, 114° à 115°.

La bissectrice entre les normales à *c* et *a* forme un angle d'environ 12° avec cette dernière. Lorsque le cristal est dans l'huile, et la lumière réfractée dans le plan normal à *c a*, le rayon le plus réfracté est polarisé dans ce plan.

La densité des cristaux = 1.854.

L'analyse par H. Gill a donné :

	Équivalents.	Nombres les plus simples.	Centièmes.	Trouvé.
$4C^{12}H^{11}O^{11}$....	684	38	57.57	
3NaI.....	450	25	37.88	37,96 (moy. de 8).
6HO.....	54	3	4.55	4,49 (moy. de 3).
	1188	66	100.00	

Toute l'eau peut disparaître à 60° sans que les cristaux fondent ; Il est évident que le sucre reste inaltéré. La fusion a lieu à 90°, d'après H. Gill. Je n'ai pu l'obtenir que de 140° à 142°. Jusqu'à 160° je n'ai pas eu d'eau dégagée ; à cette température l'eau distille, la matière jaunit, et une odeur franche de caramel commence à se faire sentir. La lumière rougit les cristaux (Maumené).

Le pouvoir rotatoire du sucre se conserve intact. 16gr.15 mis à 100 cc. doivent indiquer 57°57, H. Gill a obtenu 56°4, Maumené 57°. Le sucre est donc encore intact sous ce rapport, comme dans le sucrate de chlorure.

La formule du sucrate d'iodure de sodium ne correspond point à celle du sucrate de chlorure. On ne saurait voir là une substitution, sans les complications suivantes :

$$2C^{24}H^{22}O^{22} + 3NaI = \left\{ \begin{array}{l} C^{24}H^{20}NaIO^{22} \\ 2C^{12}H^{9}NaIO^{11} \end{array} \right\} + 6H,$$

ou bien :

$$4C^{24}H^{22}O^{22} + 3NaI = \left\{ \begin{array}{l} C^{24}H^{20}NaIO^{22} + C^{24}H^{24}O^{22} \\ 2C^{12}H^{9}NaIO^{11} + 2C^{12}H^{13}O^{11}. \end{array} \right.$$

Je n'ai, ce me semble, aucun besoin d'insister pour prouver combien de telles conséquences sont impossibles. Je n'en parlerais pas si l'étude de la constitution moléculaire du sucre ne devait nous occuper avec la plus extrême attention, et si la théorie des substitutions si vaine, et en même temps si dangereuse, ne montrait là, d'une manière éclatante, son impuissance et la funeste portée de ses inspirations.

90. *Sucrate d'iodure de potassium.* — Ce composé existe-t-il? Rien ne paraît plus douteux. Pour mon compte, j'ai cherché à l'obtenir, d'abord par le mélange direct du sucre et de cet iodure, puis d'une manière indirecte, en mélangeant du sucrate d'iodure de sodium avec la quantité équivalente de sulfate de potasse; je n'ai pas réussi (1). H. Gill n'en fait pas une mention spéciale, mais il affirme que les combinaisons de potassium ne lui ont pas donné de bons résultats, et cette affirmation paraît s'appliquer clairement à l'iodure.

91. *Sucrate d'iodhydrate d'ammoniaque.* — H. Gill n'a rien pu obtenir.

92. Les composés binaires, dont nous venons de montrer l'union avec le sucre, peuvent produire, dans l'eau, des actions analogues à celles des acides ou des bases, et il est de la plus haute utilité, pour les fabricants, de bien connaître ces actions. Voici ce que l'on en sait aujourd'hui :

Chlorure de calcium. — Ce corps, très-voisin du chlorure de sodium, paraît capable, comme lui, de s'unir avec le sucre. Non pas qu'on ait encore obtenu de composé cristallisé, mais parce que la

(1) Dans le second cas j'ai obtenu le sel double formé de sulfate et d'iodure signalé par Gay-Lussac.

solution de sucre et de chlorure de calcium se conserve mieux que la solution aqueuse de sucre pure (1). Le composé ne subsiste plus quand on chauffe. Il suffit d'entretenir un tube fermé contenant la solution mixte, pendant deux ou trois heures, dans l'eau bouillante, pour que le sucre soit inverti au point de donner un précipité énorme avec la liqueur tartro-alcaline de cuivre. Cinq à six heures suffisent pour brunir fortement le sucre.

Chlorures de baryum et strontium. — Leur action est moins énergique.

Chlorure de magnésium. (Voy. plus loin § 95).

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Ce sel (qu'on ne peut éloigner des chlorures) agit très-vivement. Quatre heures lui suffisent pour noircir fortement le sucre (2).

Chlorure de cuivre. — Il donne très-rapidement à l'ébullition un précipité de protochlorure, de protoxyde et de caramélin (Maumené).

93. Le bichlorure d'étain $SnCl^2$ est doué de la même propriété : c'est un liquide incolore très-fluide, pesant (D=2,233), et si avide d'eau que sa vapeur, très-abondante à la température ordinaire, absorbe immédiatement l'humidité atmosphérique, et forme dès nuages épais, poussière atomique d'un hydrate $SnCl^2(HO)^5$. Obtenu pour la première fois par le chimiste Libavius, on le connaît sous le nom de *liqueur fumante de Libavius.* Voici la composition du chlorure et de son hydrate :

	En équivalents.	En nombres entiers les plus simples.	En centièmes.
Sn...	59	59	45.38
Cl^2..	71	71	54.62
	130	130	100.00

	En équivalents.	En nombres entiers les plus simples.	En centièmes.
Sn...	59	59	33.71
Cl^2..	71	71	40.57
$(HO)^5$	45	45	25.72
	175	175	100.00

L'hydrate peut être obtenu en très-beaux cristaux. C'est un com-

(1) Béchamp, *Ann. de chim, et de phys.* [3], XL, 436.
(2) Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVIII, 57.

posé bien déterminé, dont l'existence prouve la grande action du chlorure et de l'eau.

Lorsqu'on fait évaporer une solution aqueuse de sucre et d'hydrate de chlorure, on peut obtenir, à $+100^{\circ}$, une dessiccation complète sans que le sucre soit altéré : il reste un mélange de sucre et d'hydrate, incolore, qui pourrait subsister à cette température pendant longtemps; mais si l'on élève le degré de chaleur un peu au-dessus de 130°, il s'établit une lutte entre les deux corps pour retenir l'eau, que la chaleur veut mettre en liberté; le sucre est vaincu dans cette lutte, et se réduit à $C^{12}H^{4}O^{4}$, comme je l'ai fait connaître le premier en 1854 (1). C'est un corps brun noir, amorphe, auquel j'ai donné le nom de *caramélin*, et qui est probablement identique à l'*ulmin* formé par l'action des acides (l'ulmin n'a pas été analysé, § 44).

Cette décomposition du sucre est toujours obtenue, d'une manière facile et nette, quand on emploie assez de chlorure pour que l'eau, abandonnée par le sucre, ne puisse altérer sensiblement la proportion d'eau de l'hydrate; il faut pour cela trente ou quarante fois autant d'hydrate qu'il y a de sucre à modifier. Le caramélin n'est pas soluble dans les alcalis, ni dans les acides; il peut servir aux déterminations quantitatives du sucre avec une grande précision. Soit C le poids de caramélin obtenu d'une quantité x de sucre, on a la proportion :

$$C^{12}H^{4}O^{4} = 108 : C^{12}H^{11}O^{11} = 171 :: C : x$$

$$x = C \times \frac{171}{108} = C \times \frac{19}{12} = C \times 1.58333$$

$$\text{Log. } 1.58333 = 0.19957.$$

Nous verrons que le bichlorure exerce la même action sur le glucose, et en général sur un grand nombre de corps dont la formule est $C^{m}(HO)^{p}$. On ne peut séparer le sucre d'avec le glucose par son emploi.

On se procure facilement l'hydrate de bichlorure $SnCl^{2}(HO)^{4}$. Il suffit de demander au commerce le produit qu'on fabrique en abon-

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, XXX, 314; et *Travaux de l'Académie impériale de Reims*, XI, 331.

dance sous le nom d'*oxymuriate d'étain*, c'est de l'hydrate impur. On fait dissoudre ce corps dans l'eau chaude, on filtre pour séparer de l'oxychlorure d'étain, mêlé de chlorure de plomb; par le refroidissement il se dépose des cristaux incolores d'hydrate entièrement purs. Pour les analyses de sucre, on en fait une solution titrée dont on emploie le volume convenable.

94. *Bichlorure de mercure.* — Il ne faut pas plus de vingt-quatre heures pour que la solution du sucre perde sa transparence, et commence à donner un dépôt de Hg^2Cl; à l'ébullition un quart d'heure suffit. Les matières sèches, plus fortement chauffées, donnent de l'acide HCl, du mercure coulant et des produits pyrogénés (1). On comprendra facilement la première action en la rapprochant de celle du chlore (§ 19). Vogel a obtenu le protochlorure, et reconnu l'impossibilité de convertir tout le bichlorure, même en augmentant la quantité du sucre. On a :

M

$$n = \frac{171}{135.5} = 1.26 \quad \text{soit } \frac{5}{4}.$$

$$5HgCl + 4C^{12}H^{11}O^{11} = 2Hg^2Cl + 2ClH + C^{12}H^{11}O^{13} + 3C^{12}H^{11}O^{11} + HgCl.$$

L'action est analogue à celle du chlore, et donne, comme elle, de l'acide hexénique $C^{12}H^{12}O^{14}$. La difficulté de décomposer tout le HgCl vient, comme on le voit, de la composition entre l'excès de sucre et le 5e HgCl.

Le protochlorure pur n'éprouve rien; celui qui conserve un peu d'azotate est dans le même cas, à moins de l'avoir sublimé, ce qui augmente sa densité et sépare de l'acide azotique.

95. Le bichlorure de carbone C^2Cl^4 n'exerce aucune action sensible avec les solutions aqueuses de sucre; chauffé avec le sucre en cristaux, dans un tube fermé à la lampe, à 100°, pendant quelque temps, il le change peu à peu en une masse noire « assez sem- » blable à du goudron ». L'effet paraît dû à un peu d'acide chlorhy-

(1) Boullay, *Ann. de chim.*, XLIV, 197.

drique produit. On le prévient, et le sucre reste blanc, si l'on ajoute un peu de magnésie d'avance (1).

J'ai chauffé des dissolutions, plus ou moins concentrées, avec le chlorure, dans des tubes scellés à la lampe à 100°, pendant huit, douze heures. Dans toutes il se produit une inversion plus ou moins grande, la coloration est toujours faible. Il faut réduire l'eau à 1 équivalent, pour 1 de sucre, si l'on veut obtenir une couleur un peu prononcée.

ACTION DES SELS

96. Le sucre a été combiné avec le sulfate de cuivre. Il suffit de mêler les deux dissolutions aqueuses d'un équivalent de chaque corps, et de faire évaporer dans l'air sec et froid. Le composé est bleuâtre, non cristallisé, et ne renferme que $C^{12}H^{11}O^{11}$. $CuO.SO^3(HO)^4$ d'après Barreswill qui l'a fait connaître (2). Cette analyse doit être parfaitement exacte. Elle montre que le sulfate de cuivre a perdu 1 HO; mais le sucre lui en donne 4. La raison en est facile à trouver; il suffit d'écrire la formule comme suit :

$$\underbrace{\underbrace{C^{12}H^8}_{72}\underbrace{O^8}_{72}}_{144} : \underbrace{CuO.SO^3.(HO)^7}_{143}$$

Le composé peut rendre le sucre intact, en le traitant par la baryte. Sa dissolution, soumise à l'ébullition, donne d'abord du Cu^2O, puis du Cu, ce que nous expliquerons § 99; si on le fait chauffer sec, il donne du caramélin $C^{12}H^4O^4$, et plus tard C^{12} même. Si le chauffage est brusque, sans dépasser 140°, il se boursoufle et acquiert un volume extraordinaire. Au rouge il s'enflamme, et laisse Cu^2O mêlé de Cu.

97. L'influence des sels sur le sucre, au point de vue de la cristallisation, a été étudiée par Marschall (3).

(1) *Comptes rendus*, LXI, 1053.
(2) *Journ. de pharm.* [3], VII, 29.
(3) *Bull. de la Soc. d'encouragement*, [2], XVIII.

10 centimètres cubes de dissolutions titrées de ces sels ont été enfermés avec 35 grammes de sucre dans des tubes scellés, et l'on fit chauffer les tubes au bain-marie, de manière à faire dissoudre le sucre. On laissa refroidir les tubes à la température + 16 à 17°, et l'on examina la cristallisation pendant trois semaines. Il y avait assez de sucre pour saturer toutes les dissolutions.

En admettant 2 parties de sucre pour une partie d'eau, l'auteur considère comme favorables les sels qui obligent l'eau à conserver moins de 2 parties de sucre, et défavorables ceux qui produisent l'effet contraire. Il trouve ainsi :

Favorables :

Sulfate de soude.	Azotate de calcium.	Acétate de sodium.
— de magnésium.	Chlorure de magnésium.	Butyrate de sodium.
Azotate de soude.	Chlorure de calcium.	Valérate de sodium.
— de magnésium.	Aspartate de potassium.	Malate de sodium.

Indifférents :

Sulfate de potassium.	Carbonate de sodium.	Malate de potassium.
Chlorure de potassium.	Oxalate ne potassium.	Citrate de sodium.
Chlorure de sodium.	Oxalate de sodium.	Aspartate de sodium.
Azotate de potassium.	Valérate de potassium.	Chaux caustique.

Défavorables (Mélassogènes) *:*

Carbonate de potassium.	Citrate de potassium.
Acétate de potassium.	Butyrate de potassium.

Les derniers sont tous de potassium et très-difficiles à obtenir en cristaux, le carbonate est surtout très-influent; c'est là l'explication du rôle de l'acide sulfurique pour améliorer les cuites.

Le sulfate de magnésium fait cristalliser...	10	fois son poids.	
Le chlorure de magnésium.....	17	—	
L'azotate de calcium.....	4	—	
Le chlorure de calcium.....	7.5	—	etc.

La bétaïne doit être rangée parmi les corps favorables. 3.37/100 ont suffi pour ne laisser que 190 de sucre, au lieu de 200, dans 100 d'eau.

Clasen a donné aussi des résultats, mais peu convaincants (1).

L'acétate de fer étudié par Peschier aurait donné dans une expérience « un protoxyde noir de fer, » et rien dans une seconde. L'acétate de zinc ne produit rien. Le tartrate de cuivre donne « un très-» petit précipité de protoxyde violet ». Le protochlorure de cuivre ne produit rien qu'une légère coloration violette du liquide. Le chlorure de platine étendu donne un précipité brun d'acide ulmique « sans aucune trace d'oxyde de platine. » Le carbonate de cuivre est dissout par le sucre, et forme une solution verte, indécomposable par les carbonates alcalins (2).

98. Les sels riches en oxygène peuvent exercer une grande action sur le sucre. Par exemple le chlorate de potasse, intimement mêlé avec le sucre, fulmine par le choc (3).

Le volume du sucre = 107, celui du chlorate = 52.7. On a donc :

$$\boxed{C} \qquad n = \frac{107}{52.7} = 2.03$$

$$2ClO^5KO + C^{12}H^{11}O^{11} = 2ClK + 11HO + 9CO^2 + 3CO$$

Il est facile de voir que le plus léger excès de chlorate brûlera les 3 CO, et que la presque totalité du mélange se réduit en gaz ou vapeur. La formule correspond à 171 grammes de sucre pour 245 de chlorate; en ajoutant 61.25 de chlorate, la combustion peut être complète. C'est 9 parties de chlorate et 5 de sucre. Il ne faut manier ce mélange qu'en petite quantité, et avec les plus minutieuses précautions.

Le mélange 2 de sucre, 2 de chlorate et 1 de ferrocyanure de potassium constitue la *poudre blanche*, imaginée par Augendre (4).

99. Citons encore l'azotate d'argent. Son volume est 39. On a donc :

$$\boxed{C} \qquad n = \frac{107}{39} = 2.74 \quad \text{soit } \frac{11}{4}$$

$$11AzO^5.AgO + 4C^{12}H^{11}O^{11} = 11Ag + 44HO + 30CO + 18CO^2 + 11Az.$$

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, X, 506.
(2) *Journ. de pharm.*, III, 508.
(3) *Ann. de chim.*, XXI, 238.
(4) *Comptes rendus*, XXX, 179.

C'est déjà bien assez d'oxygène pour amener une explosion formidable; mais il est clair que l'addition de $5AgO.AzO^5$ convertirait tout le CO en CO^2 et rendrait l'explosion plus terrible encore : on aurait $4AgO.AzO^5$ pour 1 $C^{12}H^{11}O^{11}$. Le choc suffit : la chaleur produit facilement l'explosion.

Mais ce même azotate, si dangereux à l'état sec, produit très-peu d'effet en dissolution. Bien entendu, il doit être parfaitement neutre. Alors on peut faire bouillir le mélange, en dissolution concentrée, sans produire aucune action chimique. J'ai montré que le seul effet produit est une destruction du pouvoir rotatoire ou, en d'autres termes, une production de *sucre optiquement neutre*. J'employais 10 grammes de sucre (n° 18-19) dissous dans 50 gr. d'une solution au 1/5 d'azotate parfaitement neutre. En vingt-quatre heures ce mélange prend une très-légère couleur brun noir; chauffé au bain d'eau bouillante, cette couleur augmente un peu, et se résout en un très-faible précipité. Le sucre pur ne donne rien. On peut dessécher sous une cloche, par $SO^3.HO$, en une masse vitreuse, semblable à l'acide phosphorique. Si l'on fait bouillir, on n'obtient aucun gaz, de l'eau seule distille, et, à une température de plus de +140°, on voit apparaître un précipité argentique gris jaunâtre, dont la formation est lente, sans aucune coloration du liquide.

Le sucre perd seulement tout son pouvoir rotatoire et, circonstance des plus remarquables, il n'éprouve aucune inversion; il s'arrête à la neutralité optique parfaite, il n'a plus d'action ni à droite ni à gauche. On peut conserver la dissolution pendant deux mois sans le moindre changement à cet égard.

Le sucre *neutre* ainsi obtenu dissout la chaux; cette base peut être enlevée par l'acide carbonique et le sucre est encore neutre. Il n'a pas d'action sur la liqueur alcaline de tartrate de cuivre.

On peut l'isoler en ajoutant du chlorure de calcium avec précaution, filtrant, mêlant avec une certaine quantité d'alcool, et plaçant sous une cloche, à côté d'une masse convenable de chaux. Peu à peu le sucre se sépare en une masse visqueuse. On la sépare de la solu-

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XII 292.

tion alcoolique d'azotate de chaux ; on la fait dissoudre dans un peu d'eau, on ajoute de l'alcool, on place de nouveau à côté de la chaux, etc. Dès ce deuxième traitement le sucre est pur (1).

Vogel a observé la précipitation d'argent divisé, *mêlé d'un peu d'oxyde*.

Malaguti cherchant à connaître la nature du précipité formé dans une solution bouillante de sucre et d'azotate d'argent *acide*, reconnut « que la cause du précipité n'était nullement due au nitrate » d'argent, mais bien à l'acide nitrique... etc. » (2).

100. L'action de l'azotate de cuivre n'est accompagnée d'aucune réduction, car on a :

[M] $$n = \frac{171}{94} = 1.82 \text{ soit } 2.00$$

$$2AzO^5CuO + C^{12}H^{11}O^{11} = C^{12}H^{11}O^{15}.CuO + (AzO^3)^2CuO.$$

Il doit donc se produire de l'hexépate de cuivre et du biazotite. Peut-être même au lieu de biazotite est-ce un acide nouveau Az^2O^6 qui prend naissance. Le temps ne m'a pas permis de vérifier.

Vogel a observé cette action : « Il ne se forme aucun précipité ni de protoxyde ni de cuivre métallique. La liqueur reste parfaitement » transparente, dans son plus haut degré de concentration, et même » après le refroidissement. Il semble que le nitrate a subi une espèce » de décomposition, car la potasse forme un précipité plus ou moins » jaunâtre (3). »

101. L'action du sucre sur les sels de cuivre m'a paru demander une étude nouvelle, et en effet la vérité à son égard n'était pas suffisamment connue. Voici quelques faits dont l'analyse peut tirer parti dans la préparation des liqueurs dites de Trommer, Barreswil, etc.

Le sulfate de cuivre en dissolution aqueuse (125 grammes par 1000 cc. de solution) n'a presque aucune action sur le sucre candi

(1) *Journ. des fabr. de sucre*, 12 mai 1870.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIX, 408.
(3) *Journ. de pharm.* [2], I, 247.

et n'en a qu'une très-lente sur le sucre inverti. Le dépôt produit par ce dernier est du cuivre métallique, comme le fait prévoir l'équation :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{180}{80} = \frac{9}{4}$$

$$9CuO.SO^3 + 4C^{12}H^{12}O^{12} = 4C^{12}H^{12}O^{14} + 8Cu + CuO.SO^3 + 8SO^3.$$

en négligeant l'action secondaire qui donne un peu de $C^{12}H^{12}O^{16}$, l'acide hexépique dont j'ai cité la découverte § 54 (1).

L'acétate de cuivre (100 grammes par 1400 cc. de solution) exerce une action lente sur le sucre candi, comme le sulfate lui-même. Il faut une ébullition longtemps prolongée pour obtenir une réduction.

Mais ce même sel agit immédiatement sur le sucre inverti, et produit du protoxyde d'un très-beau rouge, d'après l'équation :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{180}{100} = \frac{9}{5}$$

$$9CuO.C^4H^3O^3 + 5C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^{12}H^{12}O^{14} + 3C^{12}H^{12}O^{12} + 4Cu^2O + CuO.C^4H^3O^3 + 8C^4H^3O^3.$$

en négligeant, cette fois encore, une action secondaire que je laisse à étudier (2).

Le sel acide organique présente donc une activité chimique plus grande que le sel inorganique.

Cette condition ne se présente pas avec le tartrate.

On peut dissoudre dans la crème de tartre, sans aucune peine, trois équivalents d'oxyde de cuivre, ou même de carbonate. J'ai opéré de la manière suivante :

$18^{gr},8$ de crème de tartre sont mis dans un ballon de litre avec 300 ou 400 grammes d'eau pure ; on fait tomber dans le ballon du carbonate ou de l'hydrate de cuivre récemment précipité. La solution a lieu sans chauffer, ce qui, bien loin d'être utile, amène la

(1) Ces résultats ont été obtenus par Vogel (*Journ. de pharm.* [2], I, 242).

(2) La totalité du cuivre précipité en Cu^2O serait $39^{gr},8$, pour 100 grammes d'acétate ; on n'en obtient pas plus de 30.

formation d'un peu de dépôt cristallin bleu sur lequel je reviendrai plus loin.

Pour employer facilement 1, 2, 3 équivalents de cuivre, je prépare l'hydrate ou le carbonate avec 100 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 125 gr. de sel par 1000 cc. de solution et je les décompose par 100 cc. d'une solution de potasse, de soude, ou de carbonates équivalente (69 gr. CO^2KO par 1000 cc. de solution, 143 gr. de $CO^2NaO.(HO)^{10}$, etc., etc.). Le précipité formé avec ébullition, jeté sur un filtre, bien lavé, est détaché en entier et versé humide dans le ballon contenant la crème de tartre.

Trois doses ainsi préparées peuvent être dissoutes en donnant une liqueur bleue, de nuance foncée, comme celle des liqueurs cupro-tartriques connues. L'action sur le tournesol est fortement acide, même avec 3 CuO.

102. Les autres azotates présentent, avec le sucre, une action digne d'intérêt.

A sec, il faut porter la température jusqu'à la fusion de l'un des deux corps pour obtenir la décomposition. Par exemple avec l'azotate de soude on a :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{107.2}{38.0} = 2.82 \quad \text{soit } 3$$

$$3AzO^5.NaO + C^{15}H^{11}O^{11} = 3NaO.CO^2 + 9CO + 3Az + 11HO,$$

l'action est donc très-vive. Les deux corps mêlés en poudre produisent une violente explosion.

103. Dans l'eau les actions sont plus faibles.

100 grammes de sucre dans 100 gr. d'eau portés à l'ébullition avec 2 gr. d'azotate ne donnent absolument aucun résultat pour les azotates de KO, NaO, CaO, MgO. On peut élever la dose d'azotate jusqu'à $12^{gr},5$ sans augmenter l'effet. On peut aller jusqu'à la cuite complète des jus, et même jusqu'à la calcination des masses cuites au degré de chaleur suffisant pour les rendre noires.

104. Il n'en est pas de même pour l'azotate d'ammoniaque, si facile à modifier par la chaleur en sel acide et basique (200 grammes

de sel sec dissous dans 300 gr. d'eau et concentrés par distillation dans le vide donnent les 300 gr. d'eau, ou à peu près, avec 0.255 d'ammoniaque entraîné, non comptée une légère perte). En chauffant 50 gr. de sucre dans 100 d'eau et 2 gr. d'azotate (ou 12.5 au maximum), on voit bientôt le liquide se colorer comme sous l'influence des acides; à + 120° il devient brusquement très-foncé; quelques instants plus tard, à + 125°, il se soulève en une masse bulleuse formée par des vapeurs mixtes, presque entièrement condensables, douées d'une odeur cyanique, mais contenant du bioxyde d'azote seul insoluble dans l'eau et facile à caractériser. Nous y reviendrons en parlant des masses cuites (1).

105. Les sels de mercure ont une action très-marquée.

L'azotate donne de l'hexépate à une température ménagée, c'est-à-dire en ne chauffant pas au delà du point où la liqueur commence à donner un précipité; celui-ci provient de la décomposition de l'hexépate lui-même.

L'azotate de protoxyde peut être mêlé avec le sucre et rester parfaitement limpide à froid; mais à l'ébullition, la liqueur, même très-étendue, se décompose et donne un précipité noir (mercure et un peu de protoxyde), elle devient naturellement plus acide et contient beaucoup d'acide hexénique $C^{12}H^{12}O^{14}$ uni à HgO.

106. L'acétate de mercure donne, à l'ébullition, de l'acétate de protoxyde en paillettes noires.

107. Le trichlorure d'or *neutre* est décomposé à l'ébullition; il se précipite de l'or métallique *rouge*, d'après Vogel. Il se forme de l'acide hexénique en abondance (Maumené).

108. Le sulfate de chaux se dissout mieux dans les eaux sucrées que dans les eaux pures, d'autant plus que ces eaux sont plus concentrées, le contact plus prolongé, la température plus élevée. A la suite d'une ébullition prolongée, le liquide abandonnerait une

(1) Maumené, *Bull. de la Soc. chim.*, XXIII, 520, et *Journ. des fabr. de sucre*, 24 septembre 1874.

partie du sulfate dissout et on le retrouverait dans l'écume (1). Est-ce par suite de l'inversion ou par une autre cause? l'auteur ne le dit pas.

109. L'action du sucre et des matières organiques est encore peu connue.

Le sucre paraît aviver certaines couleurs, celle de la garance entre autres (2).

Il peut remplacer l'orpiment et dissout très-bien l'indigo dans les cuves, même quand il est brun (Bancroft) (3).

Il absorbe toutes sortes de matières colorantes; mais elles se répartissent très-irrégulièrement entre les fibres des cristaux. Une dissolution faiblement ammoniacale de campêche est la seule qui produise des différences de couleurs appréciables à la loupe dichroscopique (De Senarmont) (4).

Scheibler a donné un tableau de la solubilité du sucre dans les mélanges d'eau et d'alcool (5) :

Richesse alcoolique des mélanges.	A 0°		A + 14°		A + 40°	
	Densité à + 17°5.	Sucre pour 100.	Densité à + 17°5.	Sucre pour 100.	Densité à + 17°5.	Sucre pour 100.
0	1.3248	85.8	1.3258	87.5	0.0000	105.2
10	1.2991	80.7	1.3000	81.5		95.4
20	1.2360	74.2	1.2662	74.5		90.0
30	1.2293	65.5	1.2327	67.9		82.2
40	1.1823	56.7	1.1848	58.0		74.9
50	1.1294	45.9	1.1305	47.1	0.0000	63.4
60	1.0500	32.9	1.0582	33.9		49.9
70	1.9721	18.2	0.9746	18.8		31.4
80	1.8931	6.4	0.8953	6.6		13.3
90	1.8369	0.7	0.8376	0.9		2.3
97.4	1.8062	0.08	0.8082	0.36	0.0000	0.5

(1) *Journ. de pharm.* [4], VII, 213.
(2) *Ann. de chim.*, IV, 144.
(3) *Ann. de chim.*, XXII, 100.
(4) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLI, 325.
(5) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1872, V, 343.

La densité à +17°5 des solutions faites à 40° n'a pas été obtenue.

L'auteur croit que les courbes de solubilité dans l'eau à + 14° et + 40° sont des courbes peu prononcées (ce qui est vrai, mais leur forme réelle n'est pas celle de l'auteur; voy. § 24). Dans les mélanges d'eau et d'alcool, ce sont des courbes d'abord infléchies au-dessous des précédentes, puis au-dessus, après croisement. Le sucre serait plus soluble dans les mélanges peu alcooliques que dans l'eau pure; il le serait moins dans les mélanges à grande richesse.

Les points de croisement de la courbe pour l'eau pure à + 14°, sont :

A + 14° pour le mélange à 50 centièmes d'alcool.
A + 40° — 66 —

Une solution d'eau saturée de sucre à + 14° mise à 50 centièmes ne se trouble pas; avec plus d'alcool, du sucre se dépose, etc.

Le sucre est soluble dans 2.5 fois son poids de glycérine (1).

110. De toutes les matières organiques, celle qui influe sur le sucre avec une puissance des plus grandes et du plus haut intérêt, c'est la *levûre* ou *ferment*. Le sucre éprouve, *à peu près* en entier, les transformations suivantes :

1° $C^{24}H^{22}O^{22} + 2\,HO = 2\,C^{12}H^{12}O^{12}$
Sucre inverti.

2° $C^{12}H^{12}O^{12} = 4\,CO^2 + 2\,C^4H^6O^2$
Alcool.

Nous consacrerons le chapitre IV à l'étude complète, et pourtant concise, de cette importante action chimique.

111. L'existence du sucre dans les végétaux a été reconnue, d'une manière plus ou moins nette, dès le commencement du monde.

(1) Vogel, *Bull. de la Soc. chim.*, X, 70.

Elle a été signalée dans la betterave par Olivier de Serres, comme je l'ai dit (p. 11). Schérer a fait remarquer que cette racine est d'autant plus riche en sucre qu'on la soustrait davantage à l'influence de la lumière (1).

Le mélange du sucre incristallisable fut déclaré probablement accidentel par Payen (2) ; et cette présence accidentelle démontrée par Pelouze (3).

Pallas a fait connaître l'existence du sucre dans le maïs en 1834. Confirmée par le professeur Burger (4), cette découverte fut l'objet de réclamations de priorité nombreuses (5).

Payen a trouvé le sucre dans la noix de coco et dans le *Cactus opuntia* (6).

Langlois a démontré l'existence du sucre dans la séve du tilleul, et dans celle du noyer; le principe mielleux des feuilles de ce dernier est produit par inversion à leur surface (7).

Le sucre a été signalé dans le sorgho par Jackson (8).

Avant la maturité, la plante ne contient que du sucre de raisin; mais à la maturité l'on y trouverait près des deux tiers de sucre de canne.

Leplay a trouvé dans la même plante :

Avant la maturité.....	20 pour 100 de résidu sec (tout compris).
A la maturité.....	30.

Le sucre d'avant la maturité serait optiquement neutre.

On reconnaît sûrement la maturité à la graine noirâtre, non durcie, et la tige encore verte. Alors le rendement est maximum (9).

La fermentation a donné jusqu'à 9.80 d'alcool. — Elle donnait

(1) *Ann. de chim.*, XXXII, 173.
(2) *Comptes rendus*, XV, 618.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVII, 409.
(4) *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 292.
(5) *Journ. des fabr. de sucre*, 12 mai 1870.
(6) *Comptes rendus*, IX, 380.
(7) *Comptes rendus*, XVII, 505.
(8) *Journ. de pharm.* [3], XXXIII, 211.
(9) Même volume, 287 et 336.

de 32 à 100 grammes par litre quand le saccharimètre n'indiquait rien. — A la maturité, le sucre peut dépasser 15 pour 100.

Les sucs de melon et de pastèque renferment des matières sucrées douées d'un pouvoir dextrogyre considérable « et qui n'ont cependant aucune des propriétés » des sucres connus. Cette assertion » Commaille est accompagnée de la confirmation de mes vues sur le sucre inverti : « La question des substances hydrocarburées contenues dans les fruits présente des problèmes très-complexes à » cause des transformations que ces substances éprouvent incessamment (1). »

Le sucre de canne existe dans la manne, et il y est partiellement inverti; à peu près en telle quantité que les pouvoirs rotatoires se neutralisent. Il est accompagné de *dextrine*, dont le poids est à peu près double de celui des deux sucres, d'après Buignet (2).

On trouve le sucre même dans les feuilles des arbres fruitiers; les feuilles de vigne contiennent deux tiers de sucre, et un tiers de glucose. Petit a établi ce fait par les observations polarimétriques, la fermentation et la liqueur de tartrate de cuivre alcalin (3).

On a cru, pendant longtemps, que le sucre existait dans le miel, et y était dissimulé par les matières étrangères. La couleur a paru être la cause la plus active de cette dissimulation, et, aussitôt le pouvoir décolorant du noir signalé, des essais pour extraire le sucre furent entrepris avec le noir; Tuthen reconnut que le miel était seulement décoloré, mais ne changeait pas sous d'autres rapports (4), ce qui fut confirmé par Cavezzali (5).

On extrait le sucre des palmiers de l'Inde : palmyra, cocotier éventail nain, et dattier sauvage (Cuddalore, Mogador, Ceylan). On recueille la séve, pendant la nuit, au moyen d'incisions à la partie supérieure de la tige, on fait bouillir avec un peu de chaux, et l'on évapore. Cette masse brute, appelée *jagiare*, est raffinée, en la re-

(1) *Compt. rend.*, LXVII, 1358, et *Journ. de pharm.* [4], IX, 161.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XIV, 279.
(3) *Bull. de Soc. chim.*, XXII, 484.
(4) *Ann. de chimie*, X, 107.
(5) *Ann. de chimie*, XXXIX, 110.

dissolvant, pour séparer 12 à 15/100 de terre mélangée, et la clarifiant par la chaux et le blanc d'œuf. On passe au noir, on fait bouillir, et l'on filtre sur une toile de coton, puis on achève la cuite. On blanchit après égouttage, par le rhum, ou une claire de sucre blanc. On sèche au soleil (1).

Le souchet comestible (*chufa* des Espagnols, *Cyperus esculentus* de Linné) contient 14/100 de sucre, d'après R. Luna. Son analyse complète a fourni :

Densité :	= 0.919 à + 12°
Sucre	14.07
Fécule	29.00
Cellulose	14.01
Albumine	0.87
Huile	28.06
Gomme, matière colorante, sels, perte	6.89
Humidité	7.10
	100.00 (2).

Le sucre existe dans le topinambour (*Helianthus tuberosus*) ; il est mêlé de lévuline sans sucre inverti. On le sépare assez aisément par la baryte (3).

Avequin a signalé le sucre dans le mangotier, l'orange, la figue-banane, le sapotillier, la patate ; Bonastre dans les dattes (4).

L'existence du sucre dans l'érable (*Acer saccharinum*), a été reconnue, comme pour la canne, dans les temps préhistoriques. Les Indiens se livraient, depuis la plus lointaine antiquité, dans le nord de l'Amérique, à cette fabrication, aujourd'hui encore très-développée, même parmi les populations les plus civilisées des États-Unis. On trouvera dans le deuxième volume la description de ce travail.

Enfin Buignet a fait connaître la présence du sucre dans un grand nombre de fruits, même acides, où l'on regardait cette présence comme impossible (5). Ce chimiste a trouvé :

(1) *Journ. de pharm.* [3], IX, 345.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXV, 194.
(3) *Comptes rendus*, LXIV, 764.
(4) *Journ. de pharm.* [3], XVII, 494, et XXIV, 548.
(5) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXI, 233.

	SUCRE		RAPPORT		TOTAL	ACIDE
	Normal.	Réducteur.	Normal.	Réducteur.	des deux sucres.	pour 100.
Abricots	6.04	2.74	68.77	31.23	8.785	1.864
Ananas (Montserrat)	11.33	1.98	85.12	14.88	13.310	0.547
Bigarreaux	0.00	8.25		100.00	8.25	0.608
Cerises anglaises	0.00	10.00			10.000	0.661
Citrons	0.41	1.06	27.89	71.11	1.466	4.706
Figues violettes	0.00	11.55		100.00	11.55	0.057
Fraises (Collina)	6.33	4.98	55.96	44.04	11.310	0.550
Fraises (princesse royale)	0.00	5.86			5.86	0.750
Framboises	2.01	5.22	27.81	72.19	7.230	1.380
Groseilles blanches	0.00	6.40			6.400	1.574
Oranges	4.22	4.36	49.19	50.81	8.578	0.448
Pêches hâtives mûres hors de l'arbre			46.20	53.80		
Pêches mûres sur l'arbre			70.75	29.25	1.991	0.783
Pêches vertes	0.92	1.07	70.45	29.55	5.99 (1)	3.94
Poires (Madeleine) nouvelles	0.68	7.16	8.67	91.35	7.844	0.287
Poires (Saint-Germain)	0.36	8.42	4.11	95.89	8.781	0.115
Pommes (reinette grise) nouvelles	5.28	8.72	37.75	62.25	14 00	1.148
Pommes reinette (Angleterre)	2.19	5.45	28.70	71.30	7.649	0.633
Pommes (reinette grise) conservées	3.20	12.63	20.85	79.15	15.830	0.403
Pommes (calville) conservées	0.43	5.82	6.88	93.12	6.250	0.253
Prunes mirabelle	5.24	3.43	60.44	39.56	8.670	1.288
Prunes reine Claude	1.23	4.33	22.12	77.88	5.552	1.208
Raisin venu en serre	0.00	17.26		100.00	17.260	0.345
Raisin conservé	0.00	16.50		100.00	16.50	0.403
Raisin nouveau (Fontainebleau)	0.00	9.42		100.00	9.42	0.558
Raisin vert	0.00	1.60		100.00	1.60	2.485

(1) Il y a là une erreur dont la rectification n'est pas donnée. Y a-t-il 4.07 sucre réducteur au lieu de 1.07 ?

Le sucre existe dans la garance; on le trouve en épuisant avec de l'alcool à 80°, et ajoutant de l'alcool absolu, après distillation des trois quarts du liquide, dans un courant d'acide carbonique; l'addition d'alcool précipite une masse visqueuse noire, et le liquide peut fournir du sucre en cristaux, surtout en y mêlant un peu d'éther.

Le sucre serait accompagné d'un peu d'« un sucre incristallisable ».

Il y a 8/100 de sucre; l'auteur, W. Stein, propose de l'extraire au lieu d'en faire de l'alcool, et de remettre seulement les mélasses à la distillerie (1).

Chatin a déterminé le total des sucres dans un grand nombre de végétaux. Il a cru pouvoir se contenter de la fermentation comme moyen de dosage. Voici les résultats obtenus :

« Au premier rang les plantes cryptogames vasculaires, qui se » maintiennent à une moyenne élevée, tant dans les Lycopodiacées » que dans les Équisétacées et les Fougères.

» Au deuxième les Gymnospermes, les Cycadées se plaçant tou- » tefois au-dessus des Conifères.

» Au troisième les Monocotylédones, bien qu'elles offrent de » grandes différences entre leurs ordres.

» Au quatrième les Dicotylédones, souvent d'une bonne richesse » saccharine moyenne, parfois excessivement pauvres.

» Au cinquième les plantes cellulaires acrogènes.

» Au sixième les cellulaires amphigènes entre lesquelles on peut » distinguer : les Lichens à leur saccharinité moyenne, les Cham- » pignons aux contrastes fréquents entre les espèces d'un même » groupe, les algues à leur pauvreté uniforme (2) ».

112. L'identité du sucre extrait d'un végétal quelconque avec le sucre normal, extrait de la canne, ne peut plus faire, depuis longtemps, l'objet du plus léger doute. Au premier abord on a pu être trompé sur cette identité. Les échantillons *purs* sont assez dif-

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 479.
(2) *Comptes rendus*, LIX, 313.

ficiles à obtenir, et les cristaux ne peuvent être dégagés de leur *mélasse* sans des précautions minutieuses. La mélasse de canne a peu d'odeur, celle de la betterave en a beaucoup, et cette odeur est désagréable. Pour peu que les cristaux de sucre en retiennent, leur odeur et leur saveur en sont modifiées, assez du moins pour justifier le soupçon d'une différence entre les deux sucres, où ces odeurs, très-différentes, se présentent avec une constance presque invariable. Mais il est facile aujourd'hui de montrer que cette apparence, et d'autres, sont trompeuses. Les cristaux purifiés, comme on peut les obtenir aujourd'hui, sont absolument identiques. Leur composition est rigoureusement la même; les analyses citées (§ 112) ont été faites les unes sur du sucre de canne, les autres sur du sucre de betterave; il n'y a pas entre elles de différence appréciable.

En outre l'ensemble des caractères, physiques ou chimiques, n'offre, dans aucun cas, le plus léger contraste. Examine-t-on les propriétés physiques, la densité, le pouvoir rotatoire, les facultés électriques, la température de fusion? elles sont très-exactement les mêmes. Examine-t-on les propriétés chimiques, on les trouve aussi toutes semblables. Même décomposition par la chaleur, l'eau, les acides, les alcalis anhydres, même solubilité dans les dissolvants, même action sur les sels, même saveur sucrée, même mode de fermentation; en aucun cas, je le répète, ne vient s'offrir le plus léger contraste.

Il ne peut donc exister aucun doute. Le sucre extrait des végétaux, cristallisé en prismes obliques, et suffisamment purifié, est une *espèce* unique des mieux caractérisées. C'est toujours un corps de la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$ (en prenant cette formule réduite aux simples termes), d'une saveur sucrée toujours égale, et donnant par la fermentation des quantités égales d'alcool, etc. C'est toujours le même sucre, le *sucre normal.*

Tout au plus pourrait-on soupçonner l'existence d'un isomère, non cristallisé, d'une saveur plus douce et dénuée de tout pouvoir rotatoire. Ce serait le sucre *inactif* ou *neutre* (chap. III).

113. Le mode de formation du sucre dans les végétaux est encore inconnu : ce que nous en savons se réduit à des remarques, plus ou moins justes, sur l'ensemble des faits, et des hypothèses très-imparfaitement appuyées sur l'expérience.

Dutrône croit le mélange de la canne d'abord herbacé acide ; puis il acquiert une saveur douce, une couleur citrine et ambrée, une odeur de *pomme de reinette ;* il perd peu à peu sa couleur, mais la saveur et l'odeur balsamique se développent et le mucilage devient sucre. Mirbel en parlant des fruits sucrés dit : « Les péricarpes » charnus absorbent de l'oxygène et rejettent du gaz carbonique ; » des liqueurs sucrées s'élaborent dans leurs tissus. »

Lamark et De Candolle ont traité le même sujet ; « lors de la ma- » turation la séve pénètre dans le fruit ;... l'oxygène, dû à la décom- » position de l'acide carbonique, se jette sur le mucilage et le » change en matière sucrée. » C'est la même pensée.

Couverchel attira le premier l'attention sur le fait que « la fécule » peut être convertie en gomme, ou en une matière analogue, » par la seule soustraction des proportions relatives d'oxygène et » d'hydrogène pour former une certaine quantité d'eau. » Et il ajoute : « N'est-il pas à présumer qu'il en est de même pour la » deuxième mutation, celle de la gomme en sucre ? » puisque les analyses de Thomson signalent uniquement un atome d'eau en moins (1).

Petit considère le sucre comme dérivé de l'acide tartrique (dans le raisin) ; cet acide, formé aux dépens de la cellulose, deviendrait acide malique par l'influence d'une matière réductrice, et l'acide malique deviendrait, à son tour, du sucre. Malheureusement cette pensée reste une simple conjecture (2).

114. La composition du sucre a été l'objet d'un grand nombre de travaux. Voici le résumé de cette étude fondamentale.

Gay-Lussac et Thenard ont donné la première analyse :

(1) *Journ. de pharm.* [2], VII, 251.
(2) *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 377.

Carbone	40.194	
Hydrogène	7.105	59.806
Oxygène	52.701	
	100.000	

Ils admettent que l'hydrogène et l'oxygène sont dans les rapports de l'eau (1).

Berzelius donna, peu de temps après, une analyse un peu différente :

Carbone	41.48	42.704
Hydrogène	7.05	6.891
Oxygène	51.47	50.405
	100.00	100.000

et il interpréta :

	Gay-Lussac et Thénard.
Carbone	42.47
Hydrogène	6.90
Oxygène	50.63
	100.00

Il en conclut $C^{24}H^{21}O^{20}$ (2).

Dumas et Pelletier, Prout, Liebig, Brunner vinrent ensuite et trouvèrent :

	Dumas et P.	Prout.	Liebig.	Brunner.
Carbone	42.13	42.85	42.30	42.23
Eau	57.87	57.15	57.95	57.77
	100.00	100.00	110.00	100.00

Ce qui confirmait l'opinion de Berzelius (3).

Peligot, dirigé par Dumas (4), publia :

(1) *Ann. de chimie*, LXXIV, 52.
(2) *Ann. de chimie*, XCV, 63.
(3) *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXXVI, 366.
(4) *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXVII, 113.

	Sucre.	Acide carbonique.	Eau.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Somme des deux derniers.	Oxygène ÷ 8	Hydrogène × 8
1° *Trois analyses faites par lui :*								Le calcul de ces analyses me donne :	
A...	486	742	»	41.64	»	»	»	»	»
B...	400	611	234	41.66	6.50	51.94	58.44	6.49	52.00
C...	500	764	298	41.67	6.92	51.41	58.33	6.43	55.36
2° *Deux analyses par Dumas :*									
D...	600	921	353	41.87	6.54	51.59	58.13	6.45	52.32
E..	1200	1832	»	41.64	»	»	»	»	»
3° *Quatre analyses par Liebig :*									
F.....				42.3	6.40				
G.....				42.43	6.40				
H.....				42.52	6.40				
I.....				42.2	6.40				
MOYENNE.....				42.36	6.40				
Avec les nouveaux équivalents...				41.78	6.46	51.76	58.22	6.47	51.68

La formule admise aujourd'hui $C^{12}H^{11}O^{11}$ (en réalité $C^{24}H^{22}O^{22}$) demande :

	En équivalents.	En nombres entiers les plus simples.	En centièmes.	
Carbone.....	144	72	42.105	
Hydrogène.....	22	11	6.433	57.895
Oxygène.....	176	88	51.462	
	342	171	100.000	

L'analyse complète de Dumas est la plus rapprochée, elle donne :

$$41.78 : 58.13 :: 72 : x = 99.96 \quad \text{ou} \quad 9 \times 11.11.$$

Les deux analyses complètes de Peligot :

$$x = 100.9 \qquad 9 \times 11.21.$$

Et si l'on prenait H×8 :

$$x = 104.36 \qquad 9 \times 11.59.$$

Il n'est guère possible d'admettre une autre formule que celle de l'alinéa précédent. Beaucoup de raisons très-sérieuses portent à considérer le sucre comme $C^{24}H^{22}O^{22}$. Nous les développerons, ces raisons, dans les articles suivants :

115. On a fait, sur la formule *brute*, l'essai de plusieurs formules *rationnelles*. Dumas voyait :

$$C^{12}H^{10}O^{10} = C^4O^8.C^8H^{10}O^2,$$

d'après une analyse inexacte qu'il avait faite avec Boullay (1).

La composition véritable exactement connue, Péligot proposa une autre formule $C^{24}H^{22}O^{22}=C^{24}H^{18}O^{18}.(HO)^4$, parce que le sucrate de plomb, desséché à 170°, se réduisait à cette formule $C^{24}H^{18}O^{18}(PbO)^4$, sans perdre la propriété de rendre le sucre par l'action de l'acide sulfhydrique (77).

On avait ainsi :

Sucre $C^{24}H^{22}O^{22} = C^{24}H^{18}O^{18}(HO)^4$.
Sucrate de NaCl $C^{24}H^{21}O^{21}NaCl$.
— de BaO. $C^{24}H^{20}O^{20}(BaOHO)^2$.
— de PbO. $C^{24}H^{18}O^{18}(PbO)^4$.

Plus tard Soubeiran crut pouvoir admettre :

Sucre $C^{24}H^{22}O^{22} = (C^{24}H^{16}O^{16}(HO)^6$ (2),

formule à laquelle Boivin et Loiseau, dernièrement, crurent apporter des arguments nouveaux (3).

Une formule très-simple peut être déduite de l'action de la chaleur :

$$C^{24}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{10}O^{10} \quad \text{(p. 18).}$$

C'est assurément la plus probable, car elle se prête à l'explication de toutes les actions du sucre; toutefois je la crois exposée comme les autres à la critique suivante :

116. Ces efforts, laborieux et honorables, n'ont certainement rien

(1) *Journ. de pharm.* [2], XIX, 329.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], VI, 203.
(3) *Comptes rendus*, VI, 217.

appris de décisif. Si les formules admises, d'après un petit nombre de combinaisons, étaient *vraies*, toutes les actions chimiques du sucre devraient être produites par $C^{24}H^{16}O^{16}$. La calcination avec la chaux donnerait, d'une part de l'hydrate CaO.HO avec les 4 HO séparables de $C^{24}H^{16}O^{16}$, et de l'autre, des composés uniquement dérivés de ce corps $C^{24}H^{16}O^{16}$, ce qui n'a certes pas lieu. Je cite cette seule action ; mais toutes les autres corroborent cette objection. En un mot, la molécule du sucre $C^{24}H^{22}O^{22}$, comme toutes les molécules organiques, est un édifice provenant de la réunion d'un certain nombre de pierres, assemblées par un ciment plus ou moins solide ; cet édifice ne se comporte jamais comme on le prétend, c'est-à-dire en subissant une simple désagrégation du ciment, après laquelle chaque pierre serait toujours intacte, et prête à agir, telle quelle, sur les corps en présence ; ces pierres, qui sont composées, se décomposent elles-mêmes, par l'influence de la chaleur, avant la température d'action des corps étrangers, et le nombre de leurs morceaux mis en activité chimique, à la température de l'expérience, dépend de l'élévation de cette température, de sa rapidité, et du pouvoir chimique des corps étrangers (pouvoir qui est la résultante de la densité, la chaleur spécifique, etc.). Jamais la molécule sucre ne présente le même assemblage, prêt à l'action, avec des corps différents d'énergie chimique, et à des températures diverses. La grande illusion de la chimie dite *moderne* est précisément la croyance inexacte, et *inutile*, en une stabilité de la molécule, jusqu'au moment de l'action chimique, *en toute circonstance*.

Le composé d'iodure de sodium est un de ceux qui montrent, avec éclat, le peu de confiance que l'on doit accorder aux idées de molécules *fixes*, et douées d'une *atomicité* permanente ; jamais chimère plus trompeuse n'a égaré les penseurs. Comment comprendre

$$C^{24}H^{22}O^{22}NaCl(HO)^{4}$$

et

$$(C^{24}H^{22}O^{22})^{2}(NaI)^{3}(HO)^{6} \quad ?$$

et relier l'une des deux formules avec toutes les autres ? Il faut

avouer que la molécule du sucre a une disposition moléculaire dont les causes nous sont très-imparfaitement connues.

Le seul point incontestable, c'est la modification de cette disposition moléculaire, suivant les corps, et suivant la température, à l'action desquels on l'expose : un seul moyen de connaître et de calculer cette modification nous est offert par la Théorie générale, dont les deux lois si simples ont fourni déjà tant d'exemples, et nous permettront, dans tout le cours de cet ouvrage, des applications continuelles, dans la plus lumineuse et la plus exacte interprétation des faits.

Nous y reviendrons, après l'étude du sucre inverti, et surtout après l'examen des fermentations, qui nous fourniront des preuves multipliées de l'aperçu qu'on vient de lire.

117. Un savant cristallographe, Gaudin, a donné les figures de la constitution moléculaire du sucre, dans le système dont il a montré la valeur par l'application au feldspath ; la complication de ce minéral est très-grande ; mais l'auteur en a représenté la forme avec assez

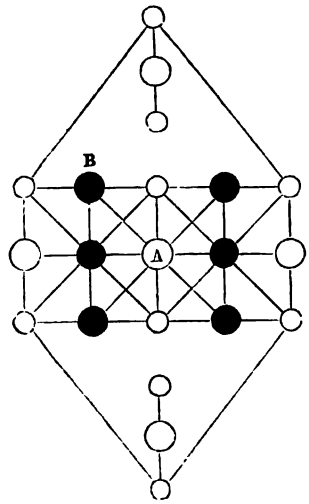

Fig. 6.

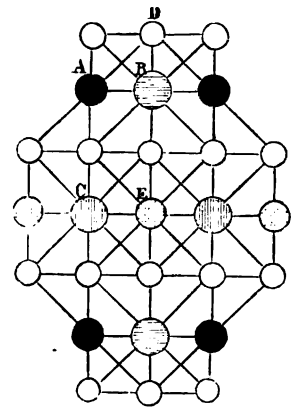

Fig. 7.

de précision pour en déduire plusieurs angles qui ont été observés dans les cristaux naturels. On doit donc accorder confiance aux

figures qu'il donne pour le sucre, et je les mets sous les yeux du lecteur.

La figure 6 représente le groupement du sucre, et la figure 7 celui du glucose. Gaudin déclare « impossible de construire ces mo- » lécules autrement qu'en séparant totalement le carbone de l'eau ».

La figure 6 représente la coupe suivant la ligne AA. Les atomes de carbone sont superposés par trois en hauteur. Les 11 molécules d'eau sont aussi par trois dans l'axe, et il est impossible de porter leur nombre à 12, 13 ou 14. Tandis que dans la disposition du glucose (fig. 7) il en faut nécessairement l'un de ces nombres.

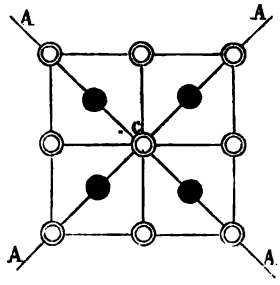

Fig. 8.

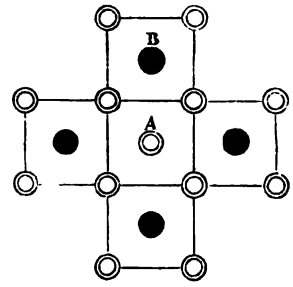

Fig. 9.

L'auteur nomme *axes secondaires de la molécule* les files à trois atomes de carbone qui se trouvent dans les molécules saccharines; ces axes sont plus rapprochés dans le sucre que dans le glucose, où ils forment la croix. Il appelle *table d'une molécule* la portion composée de son réseau central et de ses deux réseaux parallèles, péricentriques, ayant par conséquent deux distances d'atome. La table du sucre (fig. 8) contient neuf molécules d'eau; celle du glucose (fig. 9) en contient treize. Ce type quadrangulaire cruciforme est, de tous, le plus répandu dans le règne organique et dans le règne minéral (1).

118. On a fait des efforts, à diverses reprises, pour *fabriquer* du sucre artificiel. Voici le résumé des travaux publiés : Dæbereiner a fait en 1819 une expérience que je dois rapporter :

(1) *Comptes rendus*, LXVIII, 187.

Dans la pensée que, par la simple capillarité, on peut opérer des combinaisons et des décombinaisons chimiques, il fit agir en présence du charbon, et sous une très-forte pression, de l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné.

Le résultat a été du sucre (souligné par lui-même).

Ce résultat est, en effet, conforme aux indications théoriques suivantes, en admettant l'emploi d'hydrogène protocarboné C^2H^4 :

$$CO^2 = 22 \quad C^2H^4 = 16$$

M

$$n = \frac{22}{16} = \frac{11}{8}$$

$$11\,C^2H^4 + 8\,CO^2 = C^{30}H^{44}O^{16},$$

et en s'unissant avec poids égal d'acide carbonique, ou $16\,CO^2$:

$$= C^{46}H^{44}O^{38} = C^{36}H^{36}O^{36} + (C^2H^4O^3)^4 + C^2H^4.$$

Dœbereiner a-t-il employé l'hydrogène protocarboné? Quoiqu'il en soit, cette expérience mériterait d'être essayée de nouveau. — Recommandée à Melsens (1).

P. Thenard et son fils ont étudié la même action sous l'influence des effluves électriques sans pression; ils ont obtenu un mélange de corps dérivés, dont la somme équivaut à :

$$11\ C^2H^4 + 22\ CO^2$$

Au lieu de nos $11 \quad + 24,$

et parmi ces corps, il existait du glucose ou un corps très-voisin. (Communication verbale de P. Thenard).

Le calcul ci-dessus l'expliquerait; mais les détails de ce calcul, qui ne peuvent trouver place ici, ont été donnés dans *les Mondes* (20 mars 1873); je prie mes lecteurs de vouloir bien s'y reporter (*Petites Annales de chimie*, n° 13).

J'hésite à mentionner une conception récemment publiée sur le même sujet. D'après l'auteur on peut, entre mille formules purement théoriques, considérer la suivante :

$$6C^2O^2 + 6H^2 = C^{12}H^{12}O^{12},$$

(1) *Journ. de pharm.*, [2], VI, 413

c'est-à-dire tenter d'unir l'oxyde de carbone et l'hydrogène pour former non du sucre, mais du glucose (1).

La combustion de ces deux corps donnant 828 000 calories, nombre supérieur à celui de la combustion du glucose 713 000, l'auteur se croit en droit d'affirmer la possibilité de fabriquer du *sucre* avec un tel mélange » (du *glucose*, il ne faut pas l'oublier).

Mais l'auteur attache aux indications thermochimiques une importance qu'elles n'ont pas. Il en donne lui-même une preuve, dans le même article, en disant de l'expérience Dœbereiner : « il est reconnu que son expérience est fausse », ce qui est une erreur. J'avais averti du danger des considérations thermochimiques dans plusieurs articles de mes *Petites Annales* (les *Mondes*, 4 juillet 1872, p. 403; 16 janvier 1873, p. 117, et suivants), et je viens d'en donner, il y a quelques jours, une preuve nouvelle et bien décisive, en montrant que l'acide sulfurique, chauffé récemment, ne donne pas la même quantité de chaleur avec divers corps, les huiles surtout, que lorsqu'il est depuis longtemps revenu à la température ordinaire. Cette découverte, dont l'importance est extrême, comme il est facile de le comprendre, ne laisse aucune valeur aux conceptions analogues à celle dont je viens de parler (2).

119. L'un des isomères du sucre a été obtenu récemment par A. Gautier. C'est peut-être celui dont l'étude offre le plus d'intérêt, car elle a été faite avec l'espoir évident de revenir du glucose au sucre, et l'auteur s'est placé dans des conditions faites pour justifier cet espoir au plus haut degré. Le glucose, parfaitement pur, dissout dans de l'alcool presque absolu, et mis, à la fois, hors de l'action de la chaleur, en le refroidissant à 0°, et de l'action de la lumière, en le plaçant dans l'obscurité, a été soumis à l'acide chlorhydrique gazeux, sec, bulle par bulle. L'alcool saturé, on laisse réchauffer le mélange; puis on l'évapore, à froid, dans le vide, au moyen de l'acide sulfurique et de la chaux éteinte. Il reste une liqueur très-acide, légèrement colorée; on sature par du carbonate de baryte et un peu

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 57.
(2) *Comptes rendus*, LXXXI, 575.

d'hydrate de baryte, pulvérisés, le premier, pour éliminer l'acide chlorhydrique, le second, pour détruire la petite partie de glucose demeuré intact. On reprend alors par l'alcool à 94°, on sépare le sel de baryte, on fait évaporer l'alcool dans le vide. On répète le traitement par l'alcool, et le résidu, broyé avec de l'éther, est séché dans le vide à 100°. L'éther enlève une substance très-amère, une chlorhydrine.

Le composé ainsi obtenu est incolore ; son aspect et sa saveur le rapprochent de la gomme, ou de la dextrine ; il lui reste une légère amertume, probablement accidentelle. Très-soluble dans l'eau, déliquescent, on ne peut le sécher entièrement qu'à 130°, dans de l'acide carbonique sec et à faible pression. S'il conserve 1/20 de son poids d'eau, il reste ainsi capable de fondre à 100° ; mais une fois sec, cette chaleur le durcit et le rend transparent. Il offre alors la composition $C^{24}H^{22}O^{22}$, et résulte, d'après Gautier, de la condensation :

$$2\ C^{12}H^{12}O^{12} = C^{24}H^{22}O^{22} + 2\ HO.$$

Il ne précipite pas par l'acétate de plomb, même ammoniacal, réduit difficilement le tartrate CuO.KO, et est dextrogyre. La levûre ne le fait pas fermenter. Au bout de quelques jours, une trace d'acide carbonique se dégage ; mais, même dans les conditions les plus favorables, on ne peut obtenir une fermentation décidée.

La solution aqueuse chauffée à +160°, pendant plusieurs heures, s'hydrate, et reforme $2C^{12}H^{12}O^{12}$, avec la saveur sucrée, le pouvoir de réduire le tartrate CuO.KO, mais sans reprendre la faculté fermentative.

L'acide acétique forme, comme nous le verrons, un composé $C^{24}H^{14}(C^4H^3O^2)^8O^{22}$ dans son action sur le glucose. Gautier rattache ce composé au sien, dont il serait l'éther octoacétylique. Je ne discuterai pas cette manière de voir : mais je ferai observer, une fois pour toutes, que l'idée de substitution, qui dirige cet excellent confrère, et l'École dont il fait partie, est une idée inutile et dangereuse. Inutile, parce que l'expérience ne cesse de montrer l'impossibilité de donner une règle, un peu certaine, pour les prétendues

substitutions; dangereuse, puisque, d'après un des partisans les plus connus de ces idées, elles entraînent les professeurs à des *conséquences nuisibles pour l'*ÉDUCATION INTELLECTUELLE des élèves (1). Mes lecteurs verront, dans le présent ouvrage, des applications de ma Théorie suffisamment nombreuses pour leur montrer que, seule, cette Théorie permet de prévoir avec exactitude les *remplacements* nommés, à tort, *substitutions*, et d'établir les vrais rapports des composés produits dans toutes les actions chimiques. L'étude du sucre est des plus difficiles, elle serait inabordable sans le secours de cette Théorie.

Gautier pense que son pseudo-saccharose (je l'appellerais ainsi) dérive du glucose, comme la valéraldane (!!) dérive de l'aldéhyde valérique :

$$\underset{\substack{\text{Valéraldane.}\\ \text{(dioxyde décibénique)}}}{C^{20}H^{18}O^2} = \underset{\substack{\text{Aldéhyde valérique.}\\ \text{(dioxyde penténique)}}}{2\,C^{10}H^{9}O^2} - \underset{\text{Eau.}}{2\,HO}$$

Ces rapprochements, auxquels les disciples de l'École des substitutions donnent une grande importance, n'en ont presque point. Ils sont faits pour indiquer une similitude d'action dans les mêmes circonstances, et il est peu d'indications aussi erronées.

Le corps dont le pseudo-saccharose se rapproche le plus est l'inosite.

120. Parmi ces efforts, citons celui d'un auteur annonçant la transformation du glucose en sucre. Enfermée dans un paquet cacheté en 1839, cette annonce n'en est pas sortie (*Comptes rendus*, IX, 167).

121. Examinons l'utilité du sucre; ses usages, comme médicament ou adjuvant, remontent à la plus haute antiquité. Les Indiens l'emploient de temps immémorial (2).

Le rôle du sucre dans l'alimentation présente un grand intérêt.

Chossat, par des expériencees sur les pigeons, admet que le sucre

(1) *Les Mondes*, 4 juillet 1872, p. 394.
(2) *Journ. de pharm.*, [2], XIV, 507.

favorise tantôt le développement de la graisse (avec constipation), tantôt celui de la bile (effet contraire) (1).

Ces conclusions ont été combattues par Letellier. D'après ce physiologiste, le sucre ne favorise pas la production de la graisse (2).

Bouchardat et Sandras affirment que le sucre, pour être détruit dans le sang, doit, au préalable, être inverti, ou converti en acide lactique, dans le canal digestif; avant la destruction ultime, en eau et acide carbonique, une partie a été obtenue en formiate de soude (3).

Mialhe constatait, presque en même temps, cette influence des alcalis du sang (4).

Cl. Bernard et Barreswill ont établi le passage du sucre du sang dans l'urine, peu de temps après son introduction dans les veines.

Böcker a observé chez des personnes « soumises volontairement » au régime du sucre » une diminution considérable de l'acide carbonique exhalé par le poumon, 540 cc. au lieu de 571; la diminution des phosphates et des matières extractives (?) dans l'urine. Il en conclut que le sucre ne peut être considéré comme nutritif (5).

Le même auteur a établi que le sucre injecté dans les veines n'est excrété par l'urine que pendant cinq à six heures (6).

Enfin Cl. Bernard a pu démontrer, récemment, que le sucre de canne, injecté dans le sang, est éliminé, en totalité, par les urines tandis que le glucose est consommé, à moins que l'on emploie une dose massive. Le sucre de canne n'est utilisé (comme Bouchardat et Sandras l'avaient observé) que s'il est inverti, et cette action ne peut être produite que par le suc de l'intestin grêle. Si l'on ingère, par les voies digestives, une grande quantité de sucre de canne, une partie est consumée, et une autre passe dans les urines, à l'état de chylariose, déviant le plan de polarisation à gauche, tandis que le

(1) *Comptes rendus*, XVII, 805.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XI, 150.
(3) *Comptes rendus*, XX, 145.
(4) Même volume, 247 et 954.
(5) *Journ. de pharm.* [2], XV, 461.
(6) *Journ. de pharm.* [2], XXVII, 798.

glucose diabétique le dévie à droite. La portion digérée est retenue dans le foie à l'état de glycogène ; c'est pourquoi, après l'ingestion de féculents, on trouve une augmentation de cette substance, tandis que le sucre du sang a peu augmenté (1).

Un mot sur le pouvoir sucrant du sucre. Il est très-difficile de définir ce pouvoir, et d'établir une comparaison exacte entre le pouvoir du sucre normal et celui des autres matières sucrantes. Pour avoir une base un peu utile, on doit considérer le sucre pur ; mais ce serait demeurer dans le domaine théorique. En réalité le sucre est toujours mêlé avec un aliment, de saveur particulière, pour modifier cette saveur : et la sienne propre change beaucoup dans de telles conditions. Une remarque précise le fait bien comprendre : Le sucrate de chlorure de sodium cristallisé (81) n'a presque aucune saveur, ni celle du sucre, ni celle du chlorure (2).

La saveur réelle du sucre est donc tantôt augmentée, tantôt diminuée par les autres corps. Une évaluation directe est véritablement presque impossible.

122. Le sucre peut servir de contre-poison :

1° Contre les sels de cuivre, sous-acétate (3) ;

2° Contre l'arsenic (c'est le jus de canne) (4), et le venin des poissons ;

3° Contre l'acétate de plomb (5).

Le sucrate de chaux a été proposé comme contre-poison de l'acide phénique : 16 de sucre dans 40 d'eau ; 5 de chaux (6).

Récemment on a fait du sucrate de chaux une autre application

(1) *Gaz. méd.*, 1873, p. 200.

(2) Ce qui explique un fait dont il n'est pas inutile de parler : Le bouillon chauffé, à plusieurs reprises, devient très-salé ; le premier jour presque tout le sel est combiné avec le sucre des viandes (inverti) ; par le chauffage, cette combinaison est détruite et les éléments sucrés modifiés ; le sel devient libre et accuse une saveur, masquée d'abord.

(3) *Journ. de phys.* [2], XVIII, 570.

(4) *Journ. de pharm.* [2], VII, 22.

(5) *Journ. de pharm.* [2], IX, 358.

(6) *Journ. de pharm.* [4], XVIII, 222.

remarquable; en se fondant sur la solubilité de ce corps dans la glycérine, Latour, pharmacien principal à l'hôpital Saint-Martin, a donné, pour la guérison des plaies de brûlures, la préparation suivante :

Sucre pulvérisé.....	400	grammes.
Chaux hydratée.....	200	—
Glycérine.....	400	—
Eau (ordinaire, même).....	2000	—

On mêle d'abord le sucre et la chaux, intimement, dans un mortier, en ajoutant l'eau, peu à peu, sans laisser de grumeaux; la bouillie claire, versée dans un flacon à bouchon de verre, y est agitée plusieurs fois. Après vingt-quatre heures on filtre, on ajoute la glycérine à la liqueur filtrée, puis on fait évaporer jusqu'à réduction au volume d'un litre.

Le sirop marque 28 degrés densimétriques à +15° (1). Il ne se

(1) Je préviens mes lecteurs de l'abandon absolu des indications aréométriques (Baumé ou autres), et de l'unique emploi des DEGRÉS DENSIMÉTRIQUES dans le présent Traité.

Ils voudront, j'en suis sûr, comme je le fais depuis longues années, faire usage d'un seul et même instrument, d'une seule et même nomenclature pour toutes les évaluations de densité, de poids, de richesse saccharine, continuellement utiles dans les fabriques ou raffineries.

Comment sont évaluées les richesses des jus? par le densimètre. Un jus dont la densité est 1040 est pris en charge par la Régie à 4 degrés, c'est-à-dire en comptant seulement les centièmes en sus de 100. Un jus dont la densité est 1047 marque 4°,7.

Pourquoi ne pas suivre cette marche uniformément pour les sirops et mélasses comme pour les jus? Un sirop dont la densité est 1320 doit être désigné par le titre de 32 degrés. Une mélasse de la densité 1439 doit être désignée par le titre 43°,9. De cette manière les indications sont toutes concordantes, toutes aussi simples que possible, et toutes rattachées immédiatement à la notion physique la plus industrielle, et commerciale, la densité.

Les indications Baumé ne donnent pas cette notion sans être traduites. Le sirop de 32 degrés serait désigné par 34°,8 Baumé. La mélasse de 43°,9 serait désignée par 43°,7 Baumé. Pour le sirop nous savons de suite : 32 degrés représentent la densité 1320, et le poids de 132 kilogrammes à l'hectolitre; pour la mélasse nous savons de même : 43°,9 représentent la densité 1439, et le poids de 143$^{kil.}$,9 à l'hectolitre.

Avons-nous le même avantage avec les degrés Baumé? Dans le premier cas,

coagule pas à l'ébullition, parce que la glycérine maintient la dissolution; mais en affaiblissant cette influence par l'addition de quatre volumes d'eau, la coagulation ordinaire est produite.

	CaO.	Sucrate. $C^{12}H^{11}O^{11}CaO$.
100 centimètres cubes contiennent..	7.717	54.85
100 grammes.....	6.720	47.76

Appliqué sur la peau, ce *glycéré* de sucrate de chaux forme une sorte de vernis, puis, sous l'influence de la transpiration, se détache en grumeaux : sur les surfaces enflammées il produit un sentiment de bien-être en diminuant la calorisation.

On peut lui donner une siccativité plus grande en y ajoutant à chaud 5 pour 100 de gélatine blanche.

Il m'a paru bon de citer cette application doublement utile: pour les guérisons en cas d'accident; pour l'étude du sucre dont la combinaison avec la chaux est modifiée par la glycérine (1).

123. Le sucre est employé pour rendre certains corps plus solubles, par exemple l'acide arsénieux (41); on a composé de cette manière une pâte contre les mouches (2). A ce même titre, on en fait usage en teinture.

124. Avant de nous arrêter dans l'étude du sucre normal, donnons deux renseignements utiles pour la construction des appareils destinés à l'évaporation des jus sucrés.

Marignac a étudié les chaleurs spécifiques des solutions aqueuses de sucre candi très-pur; en désignant par :

n, le nombre de molécules d'eau pour une molécule de sucre,

nous avons 34°,8 au lieu de 32°, c'est-à-dire un nombre plus fort; dans le second, 43°,7 au lieu de 43°9, c'est-à-dire un nombre plus faible. Il n'y a pas de rapport avec la densité. Il faut une traduction, un calcul. A quoi bon cet embarras ?

Lorsque nous avons, M. V. Rogelet et moi, créé l'industrie des potasses de suint, aujourd'hui si considérable, nous avons suivi cette marche dans toutes les fabriques : personne ne songe à l'instrument de Baumé ou aux autres analogues.

(1) *Journal de pharmacie* [4], XVIII, 420; et XV, 383.

(2) *Journ. de pharm.* [3], XVI, 440.

c, la chaleur spécifique de la dissolution pour l'unité de poids,

p, le poids moléculaire de la dissolution,

$C = pc$, la chaleur moléculaire donnée d'un côté par l'expérience, de l'autre par une formule empirique,

Il a trouvé :

n.	c.	p.	C.	$c - 18n$.
25	0.7558	792	598.6	148.6
50	0.8425	1242	1046	146
100	0.9091	2142	1947	147
200	0.9500	3942	3745	145
400	0.9742	7542	7347	147

« Les nombres de la dernière colonne peuvent être, dans la » limite des erreurs d'expérience, considérés comme égaux. On en » conclut que la chaleur spécifique d'un mélange d'eau et d'une » dissolution de sucre est toujours sensiblement égale à la somme » des chaleurs spécifiques des deux liquides mélangés. On peut » donc admettre que pour toute dissolution de sucre la chaleur » spécifique est la somme de celles de l'eau et du sucre, que le » nombre moyen 147 exprime la chaleur moléculaire du sucre à » l'état liquide, et que sa chaleur spécifique pour l'unité de poids » serait par conséquent 0.430. »

D'après H. Kopp la chaleur spécifique à l'état solide est 0.301, la chaleur moléculaire 103; le rapport de ces nombres à ceux de l'état liquide n'offre rien d'anormal (1).

Marignac a donné en outre les densités et volumes moléculaires des mêmes dissolutions à $+20°$:

n.	Densités.	Volumes moléculaires de la solution	$- 18n$.
25	1.19242	663.0	213.0
50	1.11506	1111.9	211.9
100	1.06333	2010.9	210.9
200	1.03265	3810.8	210.8
400	1.01594	7410.8	210.8

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXII, 406.

Il admet pour la densité du sucre 1.59 et le volume moléculaire 215 ($C^{24}H^{22}O^{22}$).

Il y a donc contraction très-faible par sa dissolution et par la dilution des dissolutions concentrées. Mais au delà de 100 molécules d'eau, la contraction produite par la dilution devient insensible. Ce qui diffère très-peu de mes propres expériences (24).

CHAPITRE III

SUCRE INVERTI. — GLUCOSE ET CHYLARIOSE AUTRES MATIÈRES SUCRÉES

SUCRE INVERTI

125. Le sucre inverti, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, soit par la seule influence de l'eau pure, influence très-lente à froid, plus rapide à chaud, soit par l'influence combinée de l'eau et des acides, beaucoup plus rapide que celle de l'eau pure soit par d'autres influences analogues, mérite une extrême attention.

Bien loin d'arriver aisément par l'inversion à un mélange *constant* de deux espèces bien définies, le *glucose* ou glycose et le *chylariose* (1), le sucre ne cesse de se modifier sous les influences que nous venons d'indiquer, jusqu'au point de perdre tout pouvoir rotatoire; et il arrive alors à un état chimique dont on n'est pas encore parvenu à connaître les vrais caractères.

Les expériences de Soubeiran, résumées § 29, sont très-démonstratives : 16.15 de sucre, mis à 100° dans l'eau distillée, puis soumis à une action continue de la chaleur, passent peu à peu de l'*état dextrogyre*, où ils marquent 100° d'abord, à la *neutralité optique*, où ils marquent 0, et peu à peu, mais plus rapidement, à l'*état levogyre*, où ils atteignent, d'après Biot, un maximum de 38°. (Je crois ce maximum un peu plus fort, 42° à peu près.)

(1) On a dit aussi levulose; mais ce mot, fort impropre, est de plus en plus abandonné.

Ce n'est pas tout : si l'on prolonge l'action de la chaleur, toujours au bain d'eau bouillante, ils reviennent peu à peu sur leurs pas, pour ainsi dire, c'est-à-dire à la neutralité optique, au 0 de rotation, qu'ils dépassent pour reprendre un pouvoir dextrogyre très-prononcé.

Dans l'expérience que je rappelle, et qui avait duré soixante-seize heures, Soubeiran s'est arrêté avant la fin de ces mouvements moléculaires : la solution avait repris un pouvoir de 7°↗, *elle était encore très-sucrée.* — Il n'a pas achevé cette étude, et depuis personne ne l'a complétée.

126. Je vais essayer de donner l'idée la plus exacte des premiers changements produits dans cette série de mouvements moléculaires, c'est-à-dire dans le premier passage du pouvoir dextrogyre ou lévogyre maximum, dans la *première inversion* complète de 100°↗ à 38° (ou 42°)↖.

Il est nécessaire, pour suivre pas à pas ces mouvements, de les produire avec la plus grande lenteur, et pour plus de simplicité, je supposerai d'abord que l'inversion ait été produite comme dans l'expérience de Soubeiran par l'action de l'eau pure.

Deux moyens, entre beaucoup d'autres, sont de nature à séparer les produits de l'inversion : 1° l'emploi du chlorure de sodium ; 2° celui de la chaux. Pour le moment je parlerai du second.

Voici la manière d'employer utilement la chaux : Immédiatement après l'inversion complète à 38° ↖ on met la solution à 0° dans la glace fondante et on y verse lentement du lait de CaO.HO, au 1/5 par exemple, refroidi lui-même d'avance à 0°. Par ce moyen l'action de la chaux se borne à l'*union* avec les produits formés par l'inversion, sans compliquer cet effet d'une *transformation* des produits qui aurait lieu en chauffant, ou même à la température ordinaire, dans un mélange fait brusquement et sans précautions. On filtre le mélange dans un entonnoir entouré de glace et en s'aidant d'un vide partiel pour accélérer la filtration.

127. Ces deux produits sont-ils, comme on l'avait cru, le

premier du glucosate de chaux pur ; le second du chylariosate ? Il est facile de s'assurer qu'ils offrent des résultats très-variables. J'espère que le lecteur ne trouvera pas inutile de lui donner tous les détails nécessaires :

Première expérience : 100 grammes de sucre en pain ont été invertis par 1gr,19 d'acide chlorhydrique étendu à 3000 cc. ; débarrassés de HCl par AgO, soigneusement amenés au maximum de rotation ↖, et évaporés ensuite au bain d'eau, ce qui peut être fait, en général, sans modifier notablement le pouvoir rotatoire. Le sirop, qui donne du glucose au bout de quelques jours, a été redissout dans l'eau, et le quart en a été traité, sans le mettre à 0°, c'est-à-dire à une température de + 16°, par 2000 cc. de lait de chaux au 1/5 (20 grammes CaO dans 100 centimètres cubes). En deux à trois minutes le mélange s'est pris en masse, et il a fallu ajouter 2000 cc. d'eau, pour délayer cette masse et pouvoir la filtrer. On a séparé les deux parties du mélange, par le filtre, et on a carbonaté séparément ces deux parties.

Le liquide, sans autres lavages à l'eau distillée, occupait 4600 cc., il marque 8°↗.

Le liquide primitif marquait 42°↖ (son inversion n'avait pas été complète, car 1000 grammes de sucre dans 4025 c.c. donnent après l'inversion 61°↖), l'action de la chaux donne, au lieu des 42°↖, bien près de 40°↗, puisque les 8° sont observés après avoir étendu 1 litre sensiblement à 5 litres. Il semble résulter de là une première preuve de l'existence du glucose dans le liquide calcaire ; mais ce liquide, soumis à l'acide carbonique, à saturation, donne une liqueur, après filtration, dont le pouvoir rotatoire est nul ; elle marque 0° comme l'eau pure.

Ce résultat, si contraire aux affirmations catégoriques et réitérées de mes prédécesseurs, a provoqué l'incrédulité ; j'y reviendrai plus loin.

Le liquide *neutre* était dichroïque, jaune brunâtre par transparence, noir bleuâtre par réflexion. Cette circonstance est fréquente : on l'observe ordinairement quelque temps après la filtration.

Le précipité de carbonate de chaux, formé d'abord avec sa cou-

leur blanche, tourne au gris bleuâtre à la fin, et conserve cette nuance.

La disparition du pouvoir rotatoire a été contestée, mais avec une légèreté singulière; on a cru pouvoir imprimer que j'avais commis l'erreur de méconnaître l'action de la chaux, signalée par Peligot, la transformation complète du glucose en acide glucique (1), mais l'auteur n'a pas considéré que le liquide, marquant encore 40° ↗ avant l'action de l'acide carbonique, n'avait pu subir, au moins en proportion notable, la transformation dont il a cru pouvoir parler. D'un autre côté la chaux, soluble après carbonatation, a été mesurée par l'acide oxalique. En l'attribuant tout entière à du glucate de chaux, sans tenir compte du carbonate retenu en dissolution par l'excès d'acide carbonique, on trouve un peu moins de 20 grammes CaO, ce qui représenterait, d'après la formule $C^{12}H^{8}O^{8}(CaO)^{3}$, $42^{gr},8$ de glucose converti en glucate. Or les 1000 grammes de sucre correspondent à 1052.7 de glucose, la fraction est $\frac{42.8}{1052.7} = \frac{4.066}{100.000}$; il est clair que la quantité de glucate formée ne peut expliquer la réduction à 0°, d'autant plus que la petite formation d'acide, ainsi observée, peut résulter directement de l'inversion proprement dite, et non pas de l'action alcaline.

D'ailleurs ce premier résultat si peu prévu n'a pas été le seul.

Le précipité calcaire formé par la chaux dans le liquide primitif, et considéré avant moi comme du *chylariosate*, m'a fourni les produits suivants :

Carbonaté à saturation, il donne un carbonate toujours blanc, et, par la filtration, un liquide peu coloré, presque incolore, peu sapide, non sucré (quoique D = 1076), ne précipitant pas l'acétate neutre de plomb (après élimination de l'acide carbonique), mais donnant un précipité avec l'acétate basique, et un autre avec l'azotate d'argent. Ce liquide n'a aucun pouvoir rotatoire, il marque 0.

Le liquide où ce glucate (?) existe a été soigneusement décomposé par l'acide oxalique, en petit *manque*; après cette action il marque encore 0°.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 196.

Ce liquide présente, sous l'influence de la chaleur et des acides, une stabilité inattendue; on peut l'évaporer au bain-marie; on peut même le faire bouillir avec un peu d'acide chlorhydrique, pendant quelques secondes, sans développer la moindre action réductrice (de la liqueur tartrate cuivre et potasse).

La réduction de cette liqueur n'a pas lieu davantage par le prétendu glucose, le corps neutre séparé, par l'acide carbonique, de la solution calcaire. C'est un mélange inactif d'abord, mais dont l'inactivité parfaite ne peut être conservée sans les plus grandes précautions. Il faut ne soumettre le liquide ni à la chaleur (celle du bain-marie même), ni à l'action des acides faibles, ni surtout à celle des alcalis. Les liqueurs ne tardent pas à se colorer sous ces influences, et la propriété de réagir sur le tartrate de cuivre et de potasse apparaît et se développe avec une grande rapidité, parallèlement à la couleur. Il faut évaporer à froid.

Ajoutons enfin que le *sel insoluble* formé par la chaux dans le sucre inverti, au bout de quelques minutes, est soluble à froid dans l'eau pure, et se dissout même dans la liqueur primitive lorsqu'on la fait chauffer sans filtration.

128. Deuxième expérience : sur le sucre de la même préparation.

Voici une autre épreuve de nature à prouver que le sucre inverti n'est pas un mélange à équivalents égaux de glucose et chylariose. Du sucre inverti (comme je l'ai dit pour le précédent), mis en dissolution avec la quantité convenable de chlorure de sodium, a été évaporé d'abord au bain-marie, puis dans le vide, par l'action de l'acide sulfurique (quelquefois dans l'air séché par cet acide). On obtient ainsi, en peu de temps, des cristallisations parfaitement belles, et une eau mère assez fluide, malgré l'action prolongée de l'acide dessiccateur. Les cristaux peuvent être égouttés sous une cloche d'air sec, et privés exactement des dernières parties d'eau mère, en les tenant plusieurs jours sur des plaques de biscuit, ou des fragments de vases poreux des piles.

La quantité de ces cristaux, dans le sucre récemment inverti, n'a

jamais dépassé 155 grammes par kilogramme de sucre candi; tandis que la moitié de ce sucre, ou 500 grammes, devrait en fournir $637^{gr},8$ s'il contenait, après l'inversion, moitié glucose. On n'obtient pas même le 1/4 de ce qu'on devrait obtenir.

Cette seconde preuve est d'une grande force ; la netteté de séparation des cristaux entraîne avec elle le sentiment de l'évidence : l'irrégularité des poids obtenus ne laisse pas de doute sur la variabilité de nature du sucre inverti.

129. J'ai fait connaître ces expériences en 1869 (1). Elles ont soulevé une opposition des plus vives en France et en Allemagne; on va voir pourquoi :

L'auteur de la première ou d'une des premières études, était arrivé par degrés à une série d'erreurs; la plus grande de ces erreurs était une erreur arithmétique dont je ne puis éviter de parler. Il écrivait (2), en parlant des pouvoirs rotatoires du glucose et du chylariose :

« Ces pouvoirs sont en effet représentés, pour la température » $+14°$, et pour la même constitution chimique, $C^{12}H^{12}O^{12}$, par le » même nombre $53°,2$, affecté pour chaque sucre d'un signe con- » traire. Ce fait rappelle une propriété du même ordre qui a été » découverte avec une si admirable sagacité par M. Pasteur, dans les » éléments de l'acide paratartrique. »

Si le pouvoir rotatoire du chylariose était le même que celui du glucose, mais en sens contraire, des équivalents égaux, de même formule, donneraient un mélange *neutre* comme l'acide paratartrique.

Mais tandis que le pouvoir du glucose est $53°,2 \nearrow$, à $+14°$, celui du chylariose, à la même température, est en réalité double ou $106° \nwarrow$ (aussi à $+14°$). On comprendrait ainsi le pouvoir du mélange qui est $\nwarrow$: seulement avec un pouvoir aussi fort, le maximum d'inversion pour $16^{gr},15$, au lieu d'être exprimé par 38°, le serait par un nombre double.

Ai-je besoin de dire que cela n'est pas?

(1) *Journal des fabricants de sucre*, 2 et 9 décembre 1869.
(2) *Comptes rendus*, LXII, 904.

130. Toutes les observations précises ont confirmé les *doutes* que j'avais d'abord émis et les contradictions formelles que j'ai plus tard exprimées.

Déjà Buignet, malgré la confiance absolue dont il était rempli pour les assertions de notre auteur, n'a pas pu méconnaître les faits suivants, dans son étude des fruits sucrés. Au lieu du pouvoir indiqué par Biot, on trouve :

$[\alpha] = 26°$ ↖ dans le sucre inverti.
$= 51.02$ ↖ dans la reinette grise.
$= 68.02$ ↖ dans la pomme calville.
$= 81.45$ ↖ dans la poire madeleine.
$= 91.06$ ↖ dans la poire d'épargne (1).

Y a-t-il rien de plus clair?

Mais l'auteur lui-même avait, antérieurement à son calcul des pouvoirs rotatoires, envisagé l'inversion sous un jour plus lumineux. Il avait cru pouvoir rejeter l'inversion d'après le mode indiqué par Clerget (chap. V) pour l'analyse des sucres ou des mélasses, parce que ce mode lui a paru « *ne pouvoir être généralisé sans chances d'erreurs graves.* » Suivant sa regrettable habitude, il n'avait cité aucun fait; mais d'où viendraient ces erreurs graves, si le sucre inverti était d'une production si facile et si régulière ? (2)

Un observateur, le docteur Icery, a trouvé les mêmes difficultés dans son étude de la canne à sucre. Le saccharimètre lui a donné « des résultats bien opposés » à ceux de la chimie. « La rotation à gauche est rarement en rapport avec le total du sucre inverti, et *généralement moindre* (3). »

Rien de plus simple, et de plus facile à expliquer, lorsqu'on connaît cette variabilité de composition du sucre inverti, que je viens de remettre au jour, en augmentant son évidence.

131. Il est nécessaire de revenir sur le second fait, où l'on avait

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXI, 233.
(2) *Comptes rendus*, XXXII, 249.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 350.

cru voir une division par moitié du sucre inverti en glucose et chylariose, sur l'action de la chaux.

Comment s'expliquer une discordance aussi énorme que celle de mes expériences avec les études nombreuses de mes prédécesseurs? Comment a-t-on observé une séparation par la chaux en glucose ↗ et chylariose ↖, et comment ai-je trouvé trois produits neutres? Il est indispensable de l'expliquer.

Aussitôt l'inversion produite et la liqueur débarrassée de HCl par AgO, etc., — ou de SO^3 par BaO, etc., — l'addition de CaO.HO (lait au 1/5), faite sans laisser la température monter au-dessus de zéro, donne *parfois* en effet, deux substances, le liquide et le précipité calcaires, desquels l'acide carbonique isole, toujours à zéro, un produit doué d'une rotation marquée ↗, et un deuxième produit doué d'une rotation contraire ↖. Mais il faut très-soigneusement remplir les conditions dont je parle pour observer ces effets, *parfois*, je le répète. Lorsqu'on les obtient, on trouve en même temps qu'ils sont irréguliers; les pouvoirs rotatoires ne sont pas constants. 2° Les pouvoirs disparaissent aisément, surtout le premier, par l'effet de la chaleur, même au-dessous de 100°. — C'est là tout le secret des différences entre les expériences de mes confrères et les miennes.

Tantôt on obtient du glucose et le corps nommé chylariose, réellement, mais passagèrement actifs; — tantôt on les obtient après la perte de leur pouvoir rotatoire, pour l'un des deux, ou pour tous deux à la fois.

Tous les chimistes, et moi-même, avons obtenu le mélange des deux corps actifs.

J'ai, le premier, découvert le mélange complétement inactif sur la lumière polarisée et sur le tartrate de cuivre alcalin. — Il me reste à citer une expérience, où l'on observe l'un des corps devenu neutre, pendant que l'autre est resté actif. — En voici une, dont je donnerai tous les détails avec soin, pour mettre les lecteurs complétement à même de juger exactement de l'extrême mobilité du sucre dans l'inversion.

100 grammes de sucre en grains très-blanc (sucre de fabrique dit

de consommation) invertis par 1 millième ou $0^{gr},100$ SO^3HO étendu à 500 cc., et chauffés au bain d'eau pendant 1 heure 30 minutes, ce qui les amène à 42° ↖ (tandis qu'ils pourraient aller à 51° au coefficient 0.38), ont reçu, après élimination de SO^3 par BaO, et mise dans la glace, 150 cc. de lait de chaux abaissé lui-même à 0°. On agit assez lentement pour demeurer à 0°, et l'on jette le tout sur un grand filtre placé dans un entonnoir entouré de glace fondante. Le grand filtre était ici un disque de molleton, tendu sur un anneau de cuivre et dont les bords étaient *calfatés* avec une longue mèche de coton. L'entonnoir était fixé dans le bouchon d'un flacon, où l'on pouvait faire un vide partiel, et hâter la filtration. On obtient ainsi :

A, liquide calcique presque incolore, un peu ambré,

B, partie insoluble non cristallisée.

Le liquide A, traité par l'acide carbonique, donne, après saturation et filtration :

1° Un liquide A', légèrement *bistré* d'abord, couleur topaze deux ou trois heures plus tard; le volume est de 2200 cc. avec les lavages, la densité 1017, l'action rotatoire 0°. — Chargé comme il l'est d'acide carbonique, ce liquide n'agit pas sur le papier de tournesol; mais à l'air, en séchant, il donne la couleur bleue; évaporé dans le vide à + 50° environ, il abandonne $6^{gr},337$ de carbonate de chaux très-blanc, devenant à peine grisâtre par calcination, et dont $1^{gr},000$ dégage 210 cc. CO^2 dans le gazhydromètre (chap. V); devenu très-ambré, le liquide, séparé par une filtration nouvelle, et amené à 1035 cc. par les lavages, donne par l'oxalate, etc., $1^{gr}.141$ carbonate de chaux. On peut l'évaporer dans le vide sans coloration nouvelle (sauf concentration), il bout *sec*, et donne $62^{gr},1$ de matière gommeuse marquant 9°8 ↖ (pour $16^{gr},15$ à 100 cc.).

2° Un dépôt *bleu* pesant $9^{gr},6$ à l'air.

La partie insoluble B, traitée de son côté par l'acide carbonique à saturation et filtrée, donne :

3° Un liquide B' neutre, puis facilement alcalin comme le précédent. On l'amène à 1400 cc.; la densité = 1017.5 à + 13°; il est parfaitement incolore et marquant tel quel 27° ↖. Évaporé dans le

vide, il laisse déposer 2gr,40 carbonate de chaux très-blanc, et après filtration, donne 44 grammes sirop très-sec, blond, marquant pour 16gr15 à 100 cc., 6°082 ↗. Il contenait en chaux soluble, précipitée par l'oxalate, 0gr,391 carbonate de chaux = 0gr,219 CaO.

4° Un dépôt de 33gr,80 carbonate de chaux très-blanc.

Ainsi, dans cette expérience, faite aussi rapidement que possible, le liquide A', qui devrait être du glucose, n'a aucun pouvoir rotatoire, et une action des plus faibles, pour ne pas dire nulle, sur le tartrate de cuivre alcalin. Ce liquide, *cuit* et repris par l'eau, devient levogyre; le liquide B' se comporte d'abord comme du chylariose; il dévie ↖ la lumière polarisée; par la chaleur, ce pouvoir est renversé, l'action sur le tartrate de cuivre alcalin est très-grande.

132. Plus on multiplie ces expériences, et plus on est convaincu d'en voir varier les résultats, suivant :

1° Les quantités relatives de sucre, d'eau et d'acide;

2° La chaleur dont on aide l'action;

3° Le temps de cette action;

4° La température, pendant tout le traitement par la chaux, la saturation des deux produits par l'acide carbonique, et la durée de la cuite, même dans le vide.

L'inversion est produite par une série de mouvements moléculaires, modifiés par ces nombreuses influences, et il faut les plus grandes précautions pour obtenir, plusieurs fois, un résultat déterminé, même dans des conditions semblables.

133. Une dernière expérience peut achever de montrer combien l'inversion est un phénomène complexe. 500 grammes de miel de Narbonne, pour la table, ont été traités par 1 litre d'alcool bien rectifié à 90 centièmes; au bain-marie, la totalité du miel se dissout; mais, par refroidissement, le liquide se sépare en deux couches : la plus volumineuse, alcoolique, très-limpide; la petite, inférieure, de 116 centimètres cubes, est une solution aqueuse, moins colorée, qui, étendue de 3 volumes d'eau et filtrée, pour en séparer quel-

ques flocons de cire jaune, est presque absolument incolore, et marque 0° au saccharimètre; évaporée dans le vide, elle donne 88 grammes de sirop très-épais, un peu coloré en jaune vif. Ce sirop redissout, et mis à $173^{cc},5$ (pour avoir 3×16.95 dans 100 cc.) marque 3 ou 4° ↗. Il a repris un peu de pouvoir dextrogyre ; il réduit fortement la liqueur Trommer. Mais voici le plus étrange : ce sirop, faiblement dextrogyre, traité par la chaux, à raison de :

$$42^{gr}.05 \text{ sirop} = 86^{cc} \text{ des } 179.5 = 88 \times \frac{86}{179.5}$$

16.00 CaO.HO

350 à 360 eau,

se prend presque immédiatement en masse; jetée sur un filtre, et lavée avec une petite quantité d'eau, 25 à 30 cc. au plus, cette masse donne :

1° Un liquide jaune (rappelant l'acide chlorhydrique commercial). Un courant d'acide carbonique, en excès, produit un abondant dépôt de carbonate, coloré en beau bleu (ce bleu n'a jamais été aussi intense dans toutes les opérations analogues, avec du miel ou avec du sucre inverti), et une liqueur bistrée (quarz enfumé), couleur que le noir enlève en deux ou trois filtrations, à froid. Le volume de cette liqueur arrive à 360 cc., elle marque 8° ↗, à +10°. Après évaporation, dans le vide, elle pèse 23 grammes, ou un peu plus de moitié des 42.05 employés. (Ceci n'est qu'approximatif, le degré de cuisson n'ayant pas une valeur absolue malgré toute l'attention possible.)

2° Un dépôt calcaire : pour multiplier autant que possible les analyses, j'ai lavé ce dépôt à l'eau froide, de manière à obtenir 950 cc. de solution; celle-ci est incolore, et en raison de ce grand volume, ne laisse qu'un faible dépôt de carbonate, très-blanc, avec l'acide carbonique en excès, et marque après filtration 5° ↖, soit 47°,5 si le volume était 100 cc. La partie non dissoute, du dépôt calcaire, a été délayée avec son filtre dans de l'eau pure, carbonatée, filtrée, au volume de 700 cc.; la liqueur, absolument incolore, marque 13° ↖, soit 91° pour le volume 100. Ainsi le dépôt calcaire formé

par un sirop presque neutre, faiblement dextrogyre, donne, malgré la petite quantité de liquide dextrogyre dont il était encore imprégné après un premier lavage, une masse douée du pouvoir levogyre, à un degré vraiment énorme.

42 grammes 05 de ce sirop dextrogyre — 1° ↗ 16.15 dans 100cc,

donnent :

23	—	dextrogyre à 8°.360cc ou	20.44 ↗	id.	id.
19.2	(19.05)	levogyre à 8°4.1650cc	118.87 ↖	id.	id.

Ainsi 19.05 donnent près de six fois à gauche la rotation des 23 grammes à droite.

134. Voici d'autres faits, dont l'un était inconnu, et qui compléteront la preuve de l'excessive mobilité des éléments du sucre inverti :

Le sucre inverti peut rester des mois entiers sans donner signe de cristallisation : puis, un jour, on voit paraître quelques cristaux, dont la proportion augmente : c'est du glucose, avec son pouvoir ↗. Le sirop conserve le sien sans « différences notables » d'après Soubeiran (1).

La lumière favorise la séparation du glucose dans le sucre inverti; les vases remplis de ce dernier, conservés à l'abri de la lumière, restent avec un sirop. L'auteur de cette remarque croit pouvoir expliquer ainsi le travail des abeilles, le soin qu'elles apportent à obscurcir les regards de verre pour maintenir le miel dans l'obscurité (2).

Un peu plus tard, Soubeiran a fait une remarque très-importante pour notre sujet. Du sucre inverti préparé en 1842 (31 août), par l'action de l'eau seule, et amené à 0 degré de rotation, donna le 7 novembre suivant « une abondante cristallisation de glucose; le sirop liquide exprimé, conservé en vase clos, demeura sans « aucune altération » jusqu'au 16 juillet 1848. A ce moment il marquait

(1) *Journ. de pharm.* [3], X, 18.
(2) *Journ. de pharm.* [2], XIX, 198.

42°,5 ↖ (+15°) sous une longueur de 100 millimètres. Traité par l'acide chlorhydrique, il atteignit 48°,5 ↖. D'autres sirops lui donnèrent :

	27 octobre 1842.	27 novembre 1842.	16 juillet 1848.	Avec l'acide.
I.....	7° ↖	Mis à la presse.	43°,5 ↖	48° ↖
	14 juillet 1841.	14 décembre 1842.	18 juillet 1848.	Avec l'acide.
II.....	15° ↖	Mis à la presse.	50°,4 ↖	52° ↖

En outre, d'après le même chimiste, quand on prolonge l'action de l'eau chaude sur le sucre, si le pouvoir levogyre redevient dextrogyre, c'est que le chylariose perd le premier sa nature et son pouvoir rotatoire, laissant le glucose plus stable, *dans ce cas*, accuser seul son pouvoir dextrogyre (1).

Le retour du sucre inverti de l'état de sirop à l'état concret, plus ou moins avancé, vient de la séparation du glucose, qui maintenu d'abord liquide, par dissolution dans le chylariose, prend peu à peu l'état solide, et donne une consistance très-ferme à toute la masse. Ce serait pourtant une erreur de croire le changement toujours aussi simple ; et j'insisterai sur ce point, qui a une grande importance pour la fermentation. Beaucoup de chimistes croient que le chylariose résiste à la fermentation, et que le glucose seul fermente. Il résulterait de là (et de la supposition d'un partage du sucre inverti en équivalents égaux de glucose et chylariose), que la moitié seulement du sucre inverti fermente et produit de l'alcool. Cette conséquence, à elle seule, démontre l'erreur profonde des deux suppositions. Mais je dois ajouter que le chylariose paraît, dans beaucoup de circonstances, revenir à l'état de glucose. *De levogyre il redevient dextrogyre*, et repasse à l'état moléculaire qui constitue le glucose. C'est ce fait, jusqu'ici ignoré, qui explique les variations incessantes des propriétés du sucre inverti : pouvoir rotatoire, consistance, etc. Sujet malheureusement encore peu connu et qui nécessite de nouvelles études.

Une preuve frappante de la mobilité moléculaire du sucre inverti résulte encore d'une observation de Maumené : Un échantillon de

(1) *Journ. de pharm.* [3], XVI, 263.

ce sucre conservé depuis plus de quatorze ans a été examiné au point de vue de la déversion; il offre au bout de ce temps le pouvoir dextrogyre comme l'ont observé Mitscherlich (1) et Maumené (2); le chylariose est devenu en grande partie du glucose; il offre donc la déversion à ce titre, et chose remarquable cette déversion est beaucoup plus grande; en outre elle ne disparaît pas en chauffant le sucre inverti au bain d'eau bouillante pendant dix minutes, le faisant dissoudre dans l'eau, traitant par 5 grammes de noir (lavé), filtrant et examinant après cinquante minutes; 16gr,15 de chaque échantillon mis à 100 cc., ont donné :

Sucre inverti depuis plus de 14 ans, immédiatement, sans filtration.		Le même chauffé, etc., etc.	
25° ↗.....	à 4h,15 min.	11° ↗.....	à 3h,25 min.
20°.....	40	8°.5.....	40
12°.....	5h,40	8°.....	50
3°.....	le lendemain.	6°.....	4h,25
		2°.....	5h,30
		3°.....	le lendemain.

Il semble ne pas pouvoir revenir à l'état levogyre, d'après la seconde expérience; s'il y revient, c'est avec une excessive lenteur.

135. Ainsi, en résumé :

La nature du sucre inverti n'est pas encore bien connue.

C'est, non pas une *espèce*, définie par la cristallisation, ou par des propriétés stables, dans certaines limites, et nettement caractérisées; mais un mélange sans cesse variable, depuis le moment où l'inversion commence jusqu'au moment où elle finit, et où le pouvoir rotatoire, après avoir passé deux fois par 0°, par la *neutralité optique*, s'arrête enfin à un dernier zéro, celui de *l'inactivité optique*. Alors le sucre primitif n'existe plus et, à sa place, on trouve des acides, dont la formule brute est semblable à celle du sucre, ou différente seulement par de l'eau en moins.

La constatation de cette vérité est d'une importance extrême pour la fabrication; elle n'est pas moins importante pour la science.

(1) *Ann. de chim et de phys.* [3], VII, 28.
(2) *Comptes rendus*, LXXX, 1139.

Il m'a fallu pour l'établir, non-seulement une étude attentive et des plus délicates, mais en outre de longs efforts, une discussion critique des plus pénibles contre les observations inexactes, dont une suite d'erreurs, presque incroyables, avait accumulé les trompeuses conséquences, et entraîné les chimistes à une opinion générale, aussi fausse qu'elle paraissait vraie, un véritable roman aussi nuisible dans la fabrication que l'est nécessairement une idée scientifique absolument inexacte.

Le sucre inverti par l'eau, aidée ou non de la chaleur et des acides, sous l'influence du temps, présente comme nous l'avons vu des variations *incessantes* du pouvoir rotatoire (§ 29). Comment ce fait, bien établi par Soubeiran dans des études faites avec précision, et dont les conclusions sont indiscutables, comment cette mobilité du sucre, pendant l'inversion, a-t-elle pu être oubliée pour faire place à l'idée contraire, à l'idée d'une limite, d'un temps d'arrêt fixe dans les mouvements moléculaires ? On n'en voit pas d'autre raison que le besoin de trouver dans la nature une simplicité d'*effets* tout égale à la simplicité des *causes*.

Lorsque l'inversion est produite entre les mêmes quantités de sucre, d'eau, d'acide, de chaleur et de temps, on peut observer à peu près constamment les mêmes *apparences;* où l'esprit le plus délicat n'est point trompé, mais où l'erreur est facile aux imaginations vives et trop pressées de conclure d'une circonstance donnée à toutes les circonstances, même quand une des conditions, au moins, le temps par exemple, suffit à elle seule pour modifier les résultats.

Il est possible de saisir, au moyen de la polarisation, les époques distinctes dans le phénomène de l'inversion :

1° Époque ou période du pouvoir dextrogyre diminué, mais supérieur à 0°.

2° Époque du 0°, passage de ↗ à ↖.

3° Époque du pouvoir levogyre, de 0° à —38° ↖ (ou 42°).

4° Époque du pouvoir levogyre diminué, mais inférieur à 0°; on peut l'appeler retour du pouvoir ↖ vers 0°.

5° Époque du deuxième 0°, retour de ↖ à ↗.

6° Époque du deuxième pouvoir dextrogyre. Ce n'est pas du tout le même qu'à la première époque, où le sucre existait encore. C'est un pouvoir dû au glucose.

L'erreur où sont tombés nombre de chimistes est venue de l'habitude d'analyser les sucres en utilisant l'inversion maximum 38° ↖. Cette inversion produite toujours de la même manière :

Sucre, 16gr.15;
Eau, ce qu'il en faut pour produire 100cc, avec le sucre (89gr.750);
Acide, 12gr.00 HCl.(HO)6, ou 10 centimètres cubes;
Chaleur, + 70°;
Temps, dix minutes.

produit toujours la même *apparence*, c'est-à-dire un maximum d'inversion constant dans de telles circonstances, et l'on a pris insensiblement l'habitude de voir ce maximum comme une limite stable, ce qui n'est pas du tout la réalité. On a cru même que le sucre inverti de cette manière est une *espèce* déterminée, un mélange de deux sucres à équivalents égaux, ce qui est une erreur des plus graves.

136. Disons d'abord comment cette erreur a pu tromper des hommes habiles, des observateurs capables d'apprécier, non-seulement l'importance scientifique d'une assertion positive, mais encore les suites, fâcheuses pour l'industrie, d'une telle assertion faite trop catégoriquement.

Le sucre inverti, dans les conditions que nous venons de préciser, n'a jamais été l'objet d'une étude directe. Il est difficile d'enlever l'acide chlorhydrique sans employer de grandes quantités d'oxyde d'argent; on ne l'a pas fait. On a cru pouvoir comparer à ce sucre, et considérer comme absolument identiques, les produits obtenus avec des quantités moindres d'acide, des quantités plus grandes d'eau et de chaleur, de temps surtout, dans la persuasion d'obtenir toujours la même *espèce*, toujours le même mélange, et l'on s'est tenu à une seule condition, celle du *même changement dans le pouvoir rotatoire*, celle du maximum d'inversion à gauche, adopté à 38 degrés d'après Biot.

Presque tous ces produits peuvent donner une masse *semblable*, après évaporation au bain-marie ; toujours on obtient, par cette évaporation (jusqu'au poids invariable), un sirop épais, plus ou moins coloré, plus ou moins rapidement cristallisable, *en partie* bien entendu. Ce sirop a une grande ressemblance avec le miel, avec le suc de raisin purifié de ses acides (138), et évaporé de la même manière, avec les confitures de certains fruits acides (après plusieurs mois ou plusieurs années), etc. ; il offre, comme tous ces corps, une partie cristalline, en petits cristaux très-aplatis et peu distincts; cette partie est du glucose pur, normal, facilement séparable par le procédé décrit (161). L'autre partie demeure sirupeuse, malgré tous les efforts; elle a paru unique, mais elle ne l'est *jamais;* et l'erreur sur son unité lui a fait donner le nom de chylariose (χυλαριον, sirop) comme si les caractères en étaient nettement définis, ce qui pourtant n'est pas encore fait.

On a séparé de ces masses, dont l'apparence est la même, deux sels de chaux d'une nature précise. Nous avons vu la meilleure manière de les obtenir, en proportion notable et avec un peu de régularité. Mais pour peu de changement dans les conditions de l'expérience, les composés calcaires, eux-mêmes, ne se conservent point. L'analyse de ces composés n'a pas été répétée ; on les a crus toujours identiques.

137. Étudier le sucre inverti comme une espèce déterminée est donc une erreur *ab ovo;* cependant je dois rapporter certains résultats de cette étude, à cause de leur utilité pour expliquer divers détails de la fabrication.

D'après Graham, l'inversion est accompagnée d'une contraction assez forte ; Chancel a donné des mesures dont voici les principales :

VOLUME A 0°.		CONTRACTION.	DENSITÉ A 0°	
			du sucre.	du sucre inverti.
0.....	1,00000	0.00000	1.0000	1.0000
5.....	99863	0.00137	1.0203	1.0206
10.....	99744	0.00256	1.0413	1.0417
15.....	99639	0.00361	1.0630	1.0634
20.....	99546	0.00454	1.0854	1.0856
25.....	99462	0.00538	1.1086	1.1086

Ainsi la contraction n'est pas proportionnelle aux quantités de sucre de la solution; mais elle n'est pas assez faible pour être négligée.

138. L'inversion est accompagnée d'un faible dégagement de chaleur, s'il faut en croire le résultat de l'expérience suivante :

On a fait séjourner dans le bain-marie d'un alambic entouré d'eau bouillante, un vase de verre mince contenant 500 grammes environ d'acide chlorhydrique étendu de douze fois son poids d'eau, et un matras contenant 60 grammes de sucre et 30 d'eau. La température devenue stationnaire, on versait la solution de sucre dans l'acide en agitant avec un bon thermomètre. On a observé :

1re expérience, de + 45°,2 à 47°, dégagement de 1°,8
2e — 49°,5 à 52°,1, — 2°,6.

Ces résultats demandent une nouvelle étude (1).

139. L'oxydation d'une dissolution de sucre inverti faible (10 grammes sucre candi inverti et mis à 1000 cc.), par l'oxygène de l'air, peut être assez grande en dix-huit mois, ou deux ans, pour que le liquide n'ait plus aucune action sur les liqueurs de cuivre, même la solution de cuprite de soude (chap. V). L'oxydation dépasse donc, en pareil cas, l'acide hexépique $C^{12}H^{12}O^{16}$, puisque cet acide, le deuxième formé, conserve le pouvoir réducteur.

140. *Préparation du sucre inverti.* — La variabilité des

(1) *Comptes rendus*, LXXXI, 196.

constituants de ce mélange ôterait tout son intérêt à un procédé de préparation, s'il n'était indispensable de chercher la production d'un type déterminé.

Faut-il invertir, dans ce but, par l'eau seule, ou à l'aide des acides ? Le résultat n'est pas le même ; il est différent, dans le cas de l'emploi des acides, lorsque la quantité de ces corps est différente.

Il me semble donc convenable d'adopter, comme type, le sucre inverti par l'eau pure. 200 grammes de sucre candi, 1000 grammes d'eau distillée doivent être entretenus trente-six à trente-huit heures dans un bain d'eau bouillante, pour atteindre le maximum de rotation à gauche. L'opération est faite dans un ballon fermé, dont le bouchon est traversé par un tube droit de 50 à 60 centimètres ; cela suffit pour éviter toute perte d'eau. Lorsque le saccharimètre indique le maximum, il suffit d'évaporer le liquide sirupeux, à l'air ou mieux dans le vide, pour obtenir 210 à 215 grammes de sucre inverti pur, du meilleur type.

Lorsqu'on emploie les acides, on doit les enlever avant l'évaporation : l'acide sulfurique, par la baryte ou la chaux ; l'acide chlorhydrique, par l'oxyde d'argent, filtration, précipitation de l'excès par HS, évaporation. Lorsque la préparation donne un liquide coloré, on enlève la couleur par du noir animal et une dernière filtration.

141. La ressemblance du sucre de raisin, ou des autres fruits acides avec le sucre inverti, peut être assez grande lorsqu'on sépare les matières étrangères. Citons le raisin comme exemple : on fait chauffer le moût, on neutralise par de la craie jusqu'à cessation d'effervescence, et l'on fait évaporer à moitié. Par le refroidissement se forme un dépôt de sels calcaires (tartrate, etc.), avec l'excès de la craie ; le sirop clair marque 21 à 22 degrés (densimétriques). On achève son évaporation et l'on obtient 50 à 53 degrés. En quelques jours, le glucose commence à former des grains. Au besoin on fait usage de noir animal.

GLUCOSE

142. Le glucose est cristallin; mais jusqu'à présent la forme primitive des cristaux n'a pu être déterminée. Mitscherlich a obtenu le glucose en cristaux, mais sans en indiquer la forme (1). La solution alcoolique donne des cubes.

143. Son action sur la lumière est très-remarquable. Dubrunfaut, qui a fait cette découverte intéressante, a trouvé que le glucose cristallisé, dissout rapidement dans l'eau pure, et observé de suite, dévie le plan de polarisation d'un angle double de celui qui peut être observé quelques heures plus tard. Le *pouvoir rotatoire* est alors :

Glucose cristallisé $C^{12}H^{12}O^{12}(HO)^2$ $[\alpha] = +53°,03$
— anhydre $C^{12}H^{12}O^{12}$ $[\alpha] = +55°,15$,

comme l'avait indiqué Mitscherlich.

Il faut éviter de fondre les cristaux si l'on veut observer la rotation double : sinon la chaleur les amène à la rotation simple : ils la présentent de suite.

On a signalé, dans plusieurs produits sucrés, un glucose ayant un pouvoir rotatoire plus grand que celui du glucose normal; je ne vois la preuve dans aucune étude expérimentale.

Ce pouvoir contesté par un auteur dont les expériences donnaient + 56 degrés, a été trouvé de nouveau égal à 53°,5, d'après les résultats :

RAIES DE FRAUENHOFER

C	D	E	F	H
42°,45	53°,45	67°,9	71°,8	81°,3 (?).

Hoppe Seyler attribue le nombre 56 à une erreur causée par un peu de dextrine restée dans le glucose d'amidon.

Celui-ci paraît identique au glucose normal. Combiné avec le chlorure de sodium il a donné les cristaux ordinaires $C^{24}H^{26}O^{26}$. NaCl (2).

(1) *Comptes rendus*, XXIII, 909.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XXXVI, 290.

144. La chaleur fait aisément perdre au glucose l'eau de cristallisation.

Les cristaux fondent au-dessous de 100°, et abandonnent leurs 2HO. Dans un air sec, 50 ou 60° suffisent pour dégager de cette eau et rendre les cristaux infusibles à 100°.

On prétend qu'il existe un second hydrate $C^{24}H^{24}O^{24}(HO)^2$; rien n'est moins établi. Une température plus haute, 170°, le caramélise.

145. L'oxygène ne paraît pas avoir plus d'action sur le glucose que sur le sucre. Secs et froids, les deux corps ne produisent rien; à une température élevée le glucose prend feu et brûle *beaucoup plus facilement* que le sucre. En dissolution dans un liquide capable de les dissoudre tous les deux, le glucose devient peu à peu acide et produit d'abord l'acide hexénique, § 144; puis l'hexépique, surtout en chauffant; de l'acide formique, et enfin de l'acide carbonique.

146. Le glucose est facilement changé en mannite par l'hydrogène *liquide* (naissant). En introduisant de l'amalgame de sodium dans une solution de sucre inverti, l'hydrogène est entièrement absorbé (assez de chaleur pour être obligé de refroidir). On neutralise par l'acide sulfurique, on fait évaporer, puis on traite par l'alcool; on sépare la solution, et par distillation il reste un sirop où la mannite se dépose peu à peu en cristaux avec son point de fusion, 165°. Il se forme en même temps trois alcools diénique, triénique, hexénique hydraté (1); le sucre inverti absorbe le brôme, donne un peu d'acide brômhydrique et forme probablement de la mannite dibrômée :

$$C^{12}H^{12}Br^2O^{12} \quad (2).$$

147. Le chlore exerce une action plus vive sur le glucose que sur le sucre, même à froid. En dissolution dans l'eau, les deux corps produisent le même acide $C^{12}H^{12}O^{14}$, que nous nommerons

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 38.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVI, 496.

hexénique (les auteurs de sa découverte ne lui ont pas donné ce nom, mais celui de *gluconique*), d'après la formule :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2\,HO + 2\,Cl = 2\,HCl + C^{12}H^{12}O^{14} \quad (1).$$

Les auteurs pensent qu'il s'est produit $C^{12}H^{12}Cl^{2}O^{14}$; mais ils n'ont pu l'isoler.

148. L'eau pure ne semble pas exercer d'action sur le glucose. Elle le dissout à peu près comme le sucre. Une partie d'eau peut en dissoudre à peu près trois de glucose.

149. Les alcalis ont beaucoup d'action sur le glucose. Cette action est de deux genres distincts :

1° Ils s'unissent au glucose et donnent des *glucosates*. On obtient toujours ce premier résultat en mettant les corps au contact à une basse température, à 0° par exemple. On a obtenu ainsi le glucosate de chaux, soluble dans l'eau, cristallisable par évaporation à froid dans l'air sec et de la formule $C^{12}H^{12}O^{12}(CaO.HO)^{2}$. (Maumené.)

L'alcool permet d'arriver plus vite au résultat. Une solution alcoolique de glucose mêlée avec une solution de l'alcali, ou bien l'addition d'alcool dans une solution aqueuse de glucosate alcalin, précipite ce dernier, souvent en cristaux. C'est le second moyen qui doit être employé pour la chaux. Il donne un glucosate :

$$(C^{12}H^{12}O^{12})^{2}(CaO)^{3}(HO)^{4}.$$

Le mélange de deux solutions alcooliques a donné le glucosate de baryte :

$$(C^{12}H^{12}O^{12})^{2}(BaO)^{3}(HO)^{4}.$$

Enfin l'addition d'acétate de plomb basique (ammoniacal), à une solution aqueuse (ou alcoolique) de glucose donne le glucosate de plomb, de la formule des précédents :

$$(C^{12}H^{12}O^{12})^{2}(PbO)^{3}(HO)^{4}.$$

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, 1870, XIV, 264.

Ces sels sont peu stables. Une exposition de quelques minutes au soleil détruit le glucosate de chaux ; de blanc il devient noir brun, et n'est plus décomposable par l'acide carbonique. (Maumené.)

2° Ici commence le deuxième genre d'action, l'action chimique où les alcalis peuvent transformer le glucose en d'autres corps. La combinaison du glucose avec l'alcali, en dissolution, peut exister à froid, pendant quelque temps.

Le glucose n'est pas altéré ; on peut le retrouver en enlevant la chaux par l'acide carbonique.

Mais abandonne-t-on la dissolution à elle-même, à l'abri de tout contact avec l'air, cette dissolution prend toujours une couleur jaune qui se fonce avec le temps. Évaporée dans le vide, immédiatement après la saturation (et la filtration), elle donne une masse cassante, translucide, contenant de 18 à 20 pour 100 de CaO. Laisse-t-on la solution plus longtemps, peu à peu la causticité diminue, et la chaux ne peut plus, à une époque déterminée, s'unir à l'acide carbonique. On doit, pour la séparer, employer l'acide oxalique, sans excès ; il reste alors un liquide très-acide au tournesol, le glucose a disparu ; la dissolution, mêlée de levûre, ne donne plus aucun signe de fermentation.

En employant de l'acétate de plomb, au lieu d'acide oxalique, il se forme de l'acétate de chaux, et le sel de plomb d'un nouvel acide, hexadéhique (glucique), se précipite. Sa formule paraît être :

$$C^{12}H^{8}O^{8}(PbO)^{3},$$

mais elle a besoin de contrôle.

Le sel de plomb ainsi formé, décomposé par l'acide sulfhydrique, donne l'acide libre.

L'oxyde de plomb sec peut fournir l'acide glucique : au moins du glucose (de diabète), chauffé avec cet oxyde à 110 degrés, perd-il 28 pour 100 d'eau, proportion correspondante à la formule du sel.

180. *Acide hexadéhique (glucique)*. — Il est extrêmement soluble dans l'eau, incristallisable, de l'aspect du tannin ; sa saveur est très-franche. Une chaleur un peu plus haute que 100 degrés le

décompose : il perd beaucoup d'eau et brunit fortement. Les sels formés par les alcalis sont tous solubles et neutres.

Une de leurs dissolutions, mêlée d'acétate tribasique de plomb, donne un précipité regardé par l'auteur comme $C^{12}H^{8}O^{8}$ $(PbO)^{3}$. Ce précipité contient :

14.6 de carbone au lieu de.....	15.05 (calcul).
69.9 d'oxyde de plomb.....	69.91

On l'obtient en saturant une solution de glucose par la chaux, ou la baryte, et abandonnant la liqueur à elle-même pendant quelques semaines. Peu à peu la réaction alcaline disparaît, et les bases ne sont plus précipitables par l'acide carbonique. — On précipite par l'acétate tribasique de plomb, qui donne un glucate volumineux. On traite par HS et, après filtration, on fait évaporer : il reste de l'acide glucique pur.

Le glucate de chaux paraît être $C^{24}H^{15}O^{16}.(CaO)^{3}$, si l'acide de Mulder est identique à celui de Péligot. Mulder a trouvé :

		Calcul.
Carbone.....	38.42	38.71
Hydrogène.....	4.46	4.30
Oxygène.....	23.22	22.58

Ce sel est gélatineux; mais Mulder a obtenu un sel acide en aiguilles, solubles dans l'alcool.

151. Acide hexadéfique (mélassique).

Les actions de la soude, de la chaux ou de la baryte peuvent être prolongées à froid, la température augmentée. L'action de ces alcalis peut être immédiate à chaud, et elle donne, dans les deux cas, un autre résultat; la masse brunit fortement; dissoute dans l'eau et décomposée par HCl, elle donne des flocons noirs dont l'analyse laisse beaucoup à désirer. On a trouvé :

	Matière.	CO^2	HO	C	H
I.....	329	748	159	204	17.7
II.....	324	890	195	242.7	21.67

	I.	II.	$C^{12}H^{6}O^{5}$	$C^{12}H^{5}O^{5}$
Carbone.....	62.01	61.60	61.02	61.54
Hydrogène....	5.38	5.50	5.08	4.27
Oxygène.....	32.61	32.60	33.90	34.19

Dans du glucose fondu à 100 degrés, si l'on verse une dissolution de baryte saturée chaude, une action des plus vives a lieu presque aussitôt : la température s'élève assez pour projeter une partie du mélange. Ce dégagement de vapeur d'eau est inévitable avec KO.HO et NaO.HO. Le produit est d'une teinte brune, qui se fonce de plus en plus en maintenant la température ; l'effet terminé, on dissout dans l'eau. La liqueur est très-brune ; traitée par l'acide HCl, elle donne un dépôt noir, floconneux, tout semblable, après lavage et dessiccation, à l'acide ulmique ; mais la composition n'est pas la même, et elle est mal connue.

E. Peligot la représente par $C^{12}H^{5}O^{5}$; il avait nommé l'acide *acide mélassique*. Ses analyses s'accordent mieux avec $C^{12}H^{6}O^{5}$.

Il n'est cependant pas possible d'admettre autre chose que $C^{12}H^{5}O^{5}$.

L'auteur a signalé dans la masse alcaline un autre produit, fixe, et réduisant les sels d'argent même à froid « avec une facilité singulière ». Aucun corps ne les réduit d'une manière aussi instantanée (1). C'est de l'acide hexépique formé par l'oxygène de l'air (Maumené).

152. Les acides peuvent exercer diversement leur action sur le glucose, sans eau, ou avec une quantité de ce liquide plus ou moins grande.

A. *Action des acides anhydres ou hydratés*, mais sans addition d'eau.

L'acide sulfurique, $SO^{3}HO$, mêlé au glucose, donne un acide nommé, par E. Péligot, sulfoglucique ; il se dégage beaucoup de chaleur. L'acide sulfoglucique a donné le sel de plomb $C^{24}H^{24}O^{20}SO^{3}(PbO)^{4}$. — Mais cette formule a besoin de contrôle, surtout en ce

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVII, 160.

sens qu'elle ne représente pas le produit de l'action réelle des deux corps, mais seulement un dérivé.

L'acide phosphorique paraît former un composé plus ou moins analogue, mais l'étude en est restée des plus incomplètes.

L'acide tartrique semble produire une combinaison plus nette :

1 équivalent de glucose.....	$C^{12}H^{12}O^{12}$
4 — d'acide.....	$C^{32}H^{24}O^{48}$
	$C^{44}H^{36}O^{60}$
qui perdraient ensemble.....	$H^{10}O^{10}$
donneraient l'acide glucotartrique.....	$C^{44}H^{26}O^{50}$ (1).

L'acide glucotartrique aurait été trouvé dans le raisin; il ne serait pas impossible qu'il en existât des traces dans la betterave, malgré la différence botanique. — Ceci pourtant sous réserves.

L'acide citrique forme un composé analogue. On aurait :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 6\,C^{12}H^{8}O^{14} - 4\,HO = 2\,C^{42}H^{28}O^{46},$$

formule que rien ne justifie (2).

D'après ma Théorie, une première action donne :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{8}O^{14} = C^{24}H^{19}O^{25} + HO,$$

parce que le glucose *remplace* un seul des trois équivalents d'eau de l'acide, et que :

$$C^{24}H^{19}O^{25} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{180}.\underbrace{C^{12}H^{7}O^{13}}_{183},$$

composé dans lequel les poids des deux éléments sont presque égaux.

Ce composé peut s'unir ensuite à un poids triple d'acide citrique; or :

$$180 + 183 = 363 \qquad 363 \times 3 = 1089$$

$$\text{et } \frac{1089}{183} = 5.95, \text{ c'est-à-dire } 6$$

(1) J'ai lieu de croire que la perte est seulement de..... 8 HO
et la composition de l'acide..... $C^{44}H^{28}O^{52}$
parce que 180 de glucose s'unissent à un poids triple = 540
et parce que ..... $C^{8}H^{4}O^{10}$ = 132 qui × 4 = 528
poids presque égal. — Les analyses s'accordent mal avec la formule donnée.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LX, 93.

La formule serait donc :

$$C^{12}H^{12}O^{12}(C^{12}H^{8}O^{14})^{7} - 7\,HO = C^{12}H^{12}O^{12}.C^{8}H^{7}O^{13} : (C^{12}H^{7}O^{13})^{6}.$$

Ce composé, mis en présence des bases, donne des mélanges où l'analyse a grand'peine de saisir la vérité.

Le glucose peut s'unir à l'acide stéarique : il suffit de les chauffer à 120 degrés, pendant cinquante à soixante heures, pour obtenir une « très-faible proportion » de ce composé, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, réduisant la liqueur Trommer.

Le glucose chauffé, à 100 degrés, pendant cinquante à soixante heures, avec l'acide butyrique, donne un produit analogue, et quoique ce soit « la combinaison que l'on obtient dans la proportion la plus notable, cependant cette proportion est encore très-peu abondante » ; c'est un liquide neutre, sirupeux, jaunâtre, « un peu soluble dans l'eau », très-soluble dans l'alcool aqueux et dans l'éther, donnant une odeur de caramel quand on le calcine, et réduisant le tartrate CuO.KO.

Le glucose chauffé, à 100 degrés, pendant cinquante heures, avec l'acide acétique cristallisable, donne un produit « très-peu abondant ». Liquide neutre, huileux, soluble dans l'eau à un certain degré, précipitable par le chlorure de calcium, d'une amertume extraordinaire (rappelant celle de poires gâtées) ; réduit le tartrate CuO.KO.

Le glucose chauffé, à 100 degrés, avec l'acide benzoïque, donne un liquide neutre, peu fluide, d'un goût piquant, amer, un peu soluble dans l'eau, tachant le papier, réduisant le tartrate CuO.KO.

Ces composés seraient tous produits d'après la formule générale :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2\text{ acide} - 6\,HO,$$

excepté le composé acétique, qui prendrait naissance de cette manière :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 6\text{ acide} - 14\,HO\,;$$

en d'autres termes, chaque équivalent d'acide et chaque équivalent de glucose perdraient toujours 2HO (1).

Je ne veux pas insister sur des composés aussi peu intéressants pour notre objet; mais j'engage mes lecteurs à attendre un contrôle de ces expériences. La formation des produits, telle que ma Théorie l'indique, est assez différente, comme pour les acides tartrique, citrique, etc., et je regrette de ne pouvoir m'y arrêter.

153. L'acide azotique peut donner un composé azoté, appelé nitroglucose. Il convient, pour l'obtenir pur, d'opérer de cette manière : Refroidir un mélange, à poids égaux, d'acide sulfurique et d'acide azotique; incorporer peu à peu le glucose pulvérisé; lorsqu'il est pâteux, l'introduire par parties dans un mélange d'alcool et d'éther, et verser la dissolution dans une grande masse d'eau fortement agitée. Le nitroglucose est précipité. On peut le conserver indéfiniment dans l'eau, où il devient dur, parfois cristallin (2).

On a cherché à transformer les composés $C^m(HO)^p$ en substances albuminoïdes, et l'on croit y être parvenu par l'action de l'acide azoteux ; mais ce théorème n'est pas à beaucoup près démontré (3).

154. Le glucose peut être dissout par l'acide sulfurique sans coloration. Il se forme un acide conjugué. Péligot le prépare en faisant fondre une partie de glucose (d'amidon), au bain-marie, et ajoutant peu à peu une partie et demie d'acide, en refroidissant; on dissout dans une grande quantité d'eau, on sature par la craie, on précipite le sulfate de chaux par l'acétate de baryte. Alors on ajoute de l'acétate tribasique de plomb et l'on traite le sulfoglucate insoluble par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur filtrée contient de l'acide sulfoglucique; la saveur en est acide et douce; évaporé, même à froid dans le vide, il est promptement décomposé; les sels peuvent tous être dissouts par l'eau.

(1) *Annales* [3], LX, 93.
(2) *Journ. de pharm.* [4], VIII, 461.
(3) *Journ. de pharm.* [3], XXXVII, 430.

L'analyse du sel de plomb a donné :

$$C^{24}H^{20}O^{20}.SO^3.(PbO)^4 \qquad (1).$$

Voici la véritable action : elle a lieu entre du glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$ et l'acide concentré :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{198}{49} = 4.04.$$

$C^{12}H^{14}O^{14}$ s'unit d'abord avec $4SO^3HO$, et forme un acide qu'on obtiendra en employant des poids égaux dans l'alcool. Lorsqu'on traite le mélange Péligot par la grande quantité d'eau (nécessaire à cause du sulfate de chaux), le véritable acide est décomposé en acide sulfurique et un corps au minimum d'acide.

$$C^{12}H^{14}O^{14}.(SO^3)^4 + 2C^{12}H^{12}O^{14} = (C^{12}H^{14}O^{14})^3(SO^3)^4$$
$$(C^{12}H^{14}O^{14})^3.(SO^3)^3 + 4C^{12}H^{14}O^{14} = (C^{12}H^{14}O^{14})^7(SO^3)^4 \quad \text{etc.}$$

On voit qne ce dernier corps est celui dont Peligot a fait l'analyse car au lieu de :

C^{24}.....	=	17.78
SO^3.....	=	4.94

correspondant à sa formule, il a obtenu :

C.....	=	18.0	et	18.6
SO^3.....	=	4.9		4.1

où l'acide est un peu en moins, parce que la décomposition, dont je viens de parler, tend à aller plus loin encore, dans les conditions où le sel de l'analyse a été préparé.

183. B. *Action des acides étendus d'eau.*

Le glucose éprouve, de la part des acides étendus, une action assez semblable à celle dont nous avons parlé pour le sucre. Son pouvoir rotatoire est modifié peu à peu, il finit par disparaître, sans devenir lévogyre. Que devient le glucose? Très-probablement acide hexadéhique (glucique), mais le fait n'est pas encore établi directement.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVII, 108.

156. Le glucose peut former aisément un composé cristallin avec le chlorure de sodium. Il suffit de mêler 260 grammes de glucose pur (§ 161) avec 58.5 de chlorure sec, tous deux mis en dissolution concentrée, c'est-à-dire, le premier dans 150 grammes d'eau, le second dans 200 grammes, pour former une solution d'où le composé cristallise en entier par une évaporation à froid dans l'air sec (chap. V).

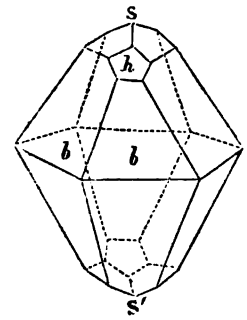

FIG. 10.

Les cristaux (fig. 10) sont d'une netteté des plus remarquables : ce sont des dérivés d'un prisme orthorhombique de 110° 12', des dodécaèdres semblables à ceux qui dérivent du prisme hexagonal régulier; les sommets présentent trois facettes *h*, modifications hémiédriques (non superposables) des six arêtes de chaque base du prisme, rendu hexagonal par les faces parallèles à la petite diagonale, et coupant les faces du prisme sous 119° 54'.

$$b : b = 126°51' \qquad b : h = 161°45', \text{ souvent } 162°4'.$$

Telle est la forme des cristaux obtenus avec le glucose de diabète (1).

Dans d'autres conditions, les cristaux ont offert une autre *combinaison* cristallographique. Le sucre inverti renferme une certaine quantité de glucose; mêlé de chlorure de sodium, en proportion convenable, il fournit une cristallisation magnifique : les cristaux sont de la plus grande netteté; mais de Senarmont et Deville, qui ont bien voulu faire l'examen de ceux que j'ai préparés en 1856, les ont trouvés formés « du groupement de trois cristaux simples appartenant au prisme rhomboïdal droit, et simulant un scalénoèdre; les angles sont 106°15' et 73°45', à 10' près. Ces cristaux présentent la double réfraction, et leur forme primitive peut s'identifier avec celle que la même matière présente quand on la trouve en dodécaèdres ressemblant au quartz. »

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXI, 92.

Ainsi ces cristaux ont la même forme primitive que ceux du glucose de diabète, mais ils présentent une combinaison cristallographique différente. Cette différence m'a conduit à une découverte d'une grande importance scientifique :

157. Le glucose présente le curieux phénomène de la déversion, comme nous l'avons vu (140).

Le glucosate de chlorure de sodium conserve cette propriété, ce qui avait été reconnu avant moi ; mais (c'est là ce que j'ai fait connaître) *le temps nécessaire à la déversion varie avec la combinaison cristallographique.*

Le glucosate obtenu avec du glucose diabétique exige sept heures pour la déversion complète (1). — Le glucosate préparé avec du sucre inverti n'en demande pas deux. En une heure quarante-cinq minutes, l'effet est accompli, quelle que soit la proportion d'eau.

J'ai fait deux dissolutions : l'une de 16gr,36 de glucosate dans 100 cc. d'eau, ce qui donne 112 cc., de densité = 1038.9 ; l'autre de 9gr,178 dans 100cc.,062 d'eau, ce qui donne 106cc.,75, de densité = 1023.3. Les deux dissolutions ont été préparées : la première avec des cristaux entiers, il a fallu un quart d'heure avant de pouvoir observer ; la seconde avec la poussière fine, il n'a pas fallu plus de cinq minutes. J'ai vu :

16gr,36		9gr,178	
104° ↗	à 4 heures.	70° ↗	à 2 h. 35 min.
84	4 30 min.	63	2 50
77	4 35	55.5	3 5
70	4 40	49	3 20
66	4 45	43.5	3 35
63	4 50	41	3 50
62	4 55	39.5	4 5
61	5 heures.	38	4 20
60	5 5 min.	36	4 35
59	5 15	36	le lendemain.
58	5 40		
58	le lendemain.		

(1) *Journal des fabricants de sucre*, 2 décembre 1869.

Ainsi, dans les deux cas, la vitesse de la déversion est la même, et de une heure quarante-cinq minutes à peu près.

158. La chaleur produit la déversion immédiate du glucosate, comme celle du glucose pur :

Du glucosate donnant à 9 heures 10 minutes.....	36°48′
Chauffé à + 75°, donne à 9 heures 20 minutes...	19° 7′
Et le lendemain.....	18° 7′ (1)
Du glucosate (diabète) qui marquait...	82° à 11 h.
Chauffé à 98°5, m'a donné.....	42° à 11 h. 12 min.
Du glucosate (sucre inverti) marquant.	104° à 4 h.
Chauffé à 98°5, m'a donné.....	58° à 4 h. 11

Le glucosate résiste aux dissolvants du glucose. Pulvérisé finement et traité par l'alcool absolu, presque à l'ébullition, il ne lui cède pas la moindre trace de sa substance; l'alcool évaporé sur le verre ne le ternit pas; mêlé avec de l'azotate d'argent, il ne donne pas le moindre nuage.

Le glucosate, soumis à l'action de la chaleur, n'éprouve aucune altération avant 140 à 145 degrés. Il fond alors, et un peu plus tard devient bulleux, exhale l'odeur de caramel, et perd de l'eau pure; maintenu à + 180 degrés, il perd 16 équivalents d'eau sur les 26 qu'il renferme. Il faut ensuite le chauffer à 240 pour lui faire perdre 2 équivalents, et le réduire en un mélange de NaCl et $2\,C^{12}H^{4}O^{4}$, c'est-à-dire en chlorure de sodium et *caramélin* (91).

Le glucosate est formé de :

	En centièmes.	En nombres entiers les plus simples.	En poids d'équivalents.	
Sucre.....	82.47	360	360	$C^{24}H^{24}O^{24}$
Chlorure de sodium.	13.40	58.5	58.5	NaCl
Eau.....	4.13	18	18	2HO
	100.00	436.5	436.5	

159. Je dois faire observer le très-haut intérêt scientifique de cette composition : elle est en somme identique avec celle du saccharate de chlorure de sodium (81), $C^{24}H^{26}O^{26}NaCl$. C'est peut-être le cas le plus curieux d'isomérie. On a :

Saccharate..... $C^{24}H^{22}O^{22}NaCl\,(HO)^{4} = C^{24}H^{26}O^{26}NaCl$
Glucosate..... $C^{24}H^{24}O^{24}NaCl\,(HO)^{2} = C^{24}H^{26}O^{26}NaCl$.

(1) *Comptes rendus*, LXIX, 1008; *Journ. des fabr. de sucre*, 2 décembre 1869.

Les deux corps sont parfaitement distincts, par leur pouvoir rotatoire, et par leur action sur la liqueur Trommer; le saccharate ne réduit pas cette liqueur : le glucosate la décompose avec une extrême facilité. La chaleur transforme très-aisément le saccharate en glucosate, comme nous l'avons vu (p. 75).

160. Calloud a indiqué une deuxième combinaison de glucose (raisin) avec le chlorure de sodium. Elle serait $C^{12}H^{12}O^{12}NaCl$ et deviendrait « par la dessiccation » $C^{12}H^{10}O^{10}NaCl$. On n'a pas reproduit cette combinaison dont l'existence est pourtant des plus vraisemblables (les poids donnent 180 : 58.5 :: 3 : 1, à bien peu près) et d'un haut intérêt pour la formule du glucose (1).

161. *Glucosate d'iodure de sodium*

Le glucose le plus pur, mêlé avec l'iodure de sodium, en proportions variées, ne donne pas de combinaison cristalline : bien loin de là, le mélange évaporé, soit dans le vide, soit dans l'air sec, ou au bain-marie, présente un véritable type mélassique. Il peut être concentré à pellicule, il reste sirupeux et n'offre jamais la moindre trace de cristaux; *la masse est très-déliquescente* et un peu colorée.

Non-seulement le mélange de glucose et d'iodure ne cristallise pas, mais il communique cette incristallisabilité à beaucoup d'autres combinaisons du glucose ou du sucre (voy. MÉLASSE, 2e volume).

162. Chose remarquable, le glucose paraît former une combinaison avec le perchlorure de phosphore. On l'obtiendrait, d'après un chimiste allemand, en traitant le coton-poudre, mêlé de six parties de perchlorure, par une chaleur de 200 degrés. Le coton se dissoudrait sans coloration, tout en formant de l'oxychlorure. Après avoir distillé ce dernier, et chassé le perchlorure au moyen d'un courant d'air à + 170°, il reste un liquide visqueux, et, après refroidissement, une masse gommeuse, cassante, douée d'une odeur persistante de chlorure, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Bouillie avec l'eau, elle éprouve une décomposition et laisse un résidu visqueux; la potasse chaude la dissout avec colora-

(1) *Journ. de pharm.* [2], XI, 564; *Pharm. Centralblatt*, 1854, p. 930.

tion. Ce serait un chlorure de glucose, ou de cellulose, analogue à ceux que produit la mannite (1).

163. On a étudié l'action du glucose sur un grand nombre de corps. Voici les faits qui peuvent intéresser le fabricant :

Le glucose réduit facilement les sels de CuO.

Trommer a montré l'utilité d'une solution de tartrate de cuivre et de potasse pour distinguer le sucre d'avec le glucose. Le sucre n'a aucune action sur cette liqueur (voy. analyse, chap. V). D'autres faits analogues seront cités dans le même chapitre.

Anthon a donné la solubilité du glucose dans l'alcool.

Une partie de glucose pur, cristallisé, est dissoute à $+17°,5$ par

2.07	alcool de D =	0.950	ou	41 cent.
5.25	—	0.910		62 —
11.34	—	0.880		74 —
50.54	—	0.837		90 —

et à l'ébullition par

0.73	alcool de D =	0.880	ou	74 cent.
4.6	—	0.837	ou	90 —

A la même température (17°,5), une partie de glucose est dissoute par 1.224 d'eau. En d'autres termes, 100 d'eau dissolvent 81.68 de glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$. Le $C^{12}H^{14}O^{14}$ est beaucoup plus soluble (2).

164. *Préparation du glucose.* — Il est très-important de bien connaître cette préparation, pour ne pas confondre le glucose véritable avec les corps qui s'en rapprochent, confusion malheureusement trop fréquente encore aujourd'hui.

Le glucose pur est facile à extraire du suc de raisin, du miel, du sucre inverti (137), etc. ; ce dernier, par exemple, est étalé en couches minces sur des demi-briques, ou des plaques de biscuit-porcelaine, et abandonné pendant cinq à huit jours, jusqu'à ce que toute la partie sirupeuse soit absorbée en entier par le corps poreux.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 292.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XXXVIII, 396.

Ce qui reste à la surface, en une croûte blanche presque sèche, est dissout dans l'alcool à 94-96 centièmes, filtré et évaporé, soit au bain d'eau, soit dans le vide, et, après concentration, mis sous une cloche avec un vase contenant de l'acide sulfurique. Peu à peu le glucose cristallise et, avec des précautions connues, donne les cristaux indiqués (139).

Le temps est proportionné à la viscosité du produit. Tandis que le sucre inverti peut demander seulement quelques jours, du miel blanc exige parfois plus de trois mois. 250 grammes de miel ont donné ainsi 78 grammes de glucose, encore un peu imprégné de sa partie sirupeuse.

Un moyen de l'isoler rapidement, surtout des urines diabétiques, c'est de le convertir en glucosate de chlorure de sodium, dont les cristaux peuvent être séparés très-facilement, et purifiés, par des lavages à l'eau saturée de chlorure, et à l'alcool. On traite les cristaux par le sulfate d'argent, on filtre, on fait évaporer à sec au bain d'eau; il reste un mélange de glucose et de sulfate de soude, dont l'alcool concentré enlève le glucose pur, etc.

On peut encore obtenir le glucose pur en produisant l'inversion du sucre normal par l'acide chlorhydrique, neutralisant par l'oxyde d'argent, etc. (137), et traitant le sirop par l'alcool. On a donné pour la préparation du glucose une variante de ce procédé; on fait dissoudre le sucre dans de l'alcool à 80 centièmes, on ajoute 1 ou 2 centièmes d'acide chlorhydrique, et ce mélange, abandonné à lui-même, donne peu à peu du glucose dans un état de grande pureté (1).

Les glucoses commerciaux, dissouts dans l'alcool, peuvent fournir du glucose presque pur.

165. La plus grande partie des glucoses du commerce est préparée avec la fécule de pommes de terre ou de l'amidon de blé. La transformation de ces produits immédiats est obtenue de deux manières :

(1) *Journ. de pharm.* [4], XVIII, 248.

1° Par le procédé de Brugnatelli (171), au moyen de l'acide sulfurique;

2° Par le procédé des brasseurs (FERMENTATION, 2e volume), au moyen de la diastase.

Pour la première méthode, on sait depuis longtemps que la saccharification de la fécule s'obtient plus rapidement, et plus complétement, sous pression. 36 litres de grain de froment, 48 litres d'eau, et 500 à 900 grammes d'acide sulfurique, laissent transformer complétement la dextrine en cinq heures. On achève comme nous venons de le dire. (Brevet Weil, 1854; Tribouillet, 1856, etc.)

Ce moyen a été employé peu de temps après en Allemagne (1).

Manbré donne la méthode et les proportions suivantes : il emploie une première chaudière capable de supporter six atmosphères; 28 kilogrammes d'acide sulfurique, à 84 degrés (densimétriques), y sont versés dans 5600 d'eau, et portés à 100 degrés; dans une autre chaudière, 5600 d'eau, portés d'abord à + 30°, reçoivent 2240 de fécule, en agitant et chauffant jusqu'à 38 degrés; on les fait couler à ce moment dans la première chaudière où, par la vapeur, on élève d'abord la température à 100 degrés, puis on ferme, et on laisse arriver la pression jusqu'à la température + 160° (six atmosphères). En quatre heures au plus, les réactifs n'accusent plus de fécule; on fait couler dans un vase en bois, on ajoute 168 kilogrammes de carbonate de chaux délayés dans 500 d'eau, on laisse déposer; le liquide clair est évaporé à 16 degrés densimétriques, clarifié au noir, etc., comme à l'ordinaire (2).

Les produits commerciaux désignés par le nom de glucose sont toujours des mélanges de glucose véritable avec de la dextrine, une petite quantité de sels, etc. Ces produits sont toujours préparés avec de la fécule, et Musculus nous a fait voir que la première action de la diastase (orge germée), ou de l'acide sulfurique au 1/100, sur cette fécule donne, d'abord, un mélange de un équivalent glucose et deux équivalents dextrine. Si l'action est prolongée, surtout à une température plus haute que 100 degrés (l'auteur faisait agir à

(1) *Journ. de pharm.* [3], XXXI, 240.
(2) *Journ. de pharm.* [4], II, 413.

108 degrés, dans un bain de chlorure de sodium), la dextrine elle-même passe lentement à l'état de glucose (1). Il est assez rare que les glucoses du commerce ne contiennent pas de dextrine, ce qui est bon dans certains cas, pour la fabrication de la bière par exemple, mais fâcheux dans d'autres, pour la distillation notamment (chap, IV).

Le ligneux, ou cellulose, a la composition de la fécule; sa transformation en glucose a été réalisée par Braconnot. La sciure de bois (charme), la toile de chanvre, ont été employées avec le même succès; après ébullition avec l'acide étendu, et dissolution, on sature par la craie, on filtre et l'on fait évaporer toutes les liqueurs en sirop; par le refroidissement il se dépose des cristaux de glucose (on l'a désigné sous le nom de *sucre de chiffons*). Avec le bois il s'est formé, en outre, un acétate.

La gomme donne un produit un peu acide qui contient du soufre (même travail).

La soie paraît avoir éprouvé l'un des dédoublements indiqués (170) (2).

166. On a essayé d'éviter les inconvénients de l'acide sulfurique; appuyé sur une remarque de Schœnbein, que de nombreuses matières organiques peuvent jouer le rôle de la diastase, comme dans la deuxième méthode, Leuchs a essayé la peau des pommes de terre. De l'empois, délayé dans de l'eau et mêlé avec des épluchures de pomme de terre donne, à $+45^{\circ}$-50°, en douze heures, une transformation à peu près complète de la fécule en glucose. La fécule crue ne subit pas le même effet.

167. Pour la seconde méthode, on broie de l'orge germée (*malt*), on en délaye une partie dans 80 à 100 d'eau, et l'on porte la masse à $+75^{\circ}$; alors on y fait tomber peu à peu 200 parties de fécule ou d'amidon, délayées par 1000 parties d'eau; en prenant soin de ne pas laisser diminuer la température, la dissolution com-

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LIII, 1217; LIV, 191.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XII, 172.

plète de la substance féculente est rapidement produite; cinq à six heures suffisent. Il suffit de filtrer quand le liquide ne se colore plus depuis une heure avec l'iode, et de faire évaporer.

Dans ces derniers temps, Musculus a repris l'étude des produits obtenus par la fécule et la diastase, et a montré la dérivation immédiate du glucose en partant de la fécule; le glucose et la dextrine se forment simultanément, contrairement aux vues de Payen et Persoz, et la dextrine se trouve, par rapport au glucose, dans un rapport constant, celui de 2 : 1 équivalents. L'importance de cette remarque est grande pour les distillateurs; la dextrine n'étant pas fermentescible, le produit ne donne pas plus du 1/3 de l'alcool (1).

Si la diastase peut transformer l'amidon en glucose, c'est à une température peu élevée; déjà vers 50 degrés son influence devient nulle, remarque importante due à Guerin Varry (2); le maximum du glucose produit est 35 pour 100.

168. On réussit à obtenir le glucose en grains, comparables à ceux du sucre, pour le consommateur, en recueillant la masse pâteuse dans des toiles, pour mettre sous la presse et exprimer le sirop, qui rentre en fabrication. La partie solide est fondue, au bain-marie, avec précaution, puis maintenue à 75°-100° dans la chaudière ouverte, jusqu'à ce que la densité soit 43° à 45° densimétriques. On laisse alors refroidir en agitant plus ou moins suivant le volume à donner au grain. Tombée à 30°-38°, la pâte est versée dans des formes et, après solidification, on fait sécher à l'étuve. Cette imitation du travail du sucre est restée peu connue en France (3). Elle est pourtant due à Fouchard.

169. La composition du glucose a été reconnue d'abord par Saussure (4), puis par Prout (5) et Guerin Varry (6); elle a reçu des

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LX, 203.
(2) *Comptes rendus*, I, 81.
(3) *Journ. de pharm.* [3], XLIV, 173.
(4) *Bull. de pharm.*, VI, 502.
(5) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXVI, 368.
(6) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIX, 248.

confirmations innombrables par l'analyse d'une multitude de composés, formés de glucose, ou donnant ce corps à la suite de décompositions dans lesquelles tous les autres corps sont d'une nature connue ; voici les analyses de Saussure, Prout et Guérin Varry :

	SAUSSURE. Séché à 100 degrés.	PROUT. Séché à 100 degrés.	GUÉRIN VARRY. Séché à 100 degrés.	CALCUL. $C^{12}H^{12}O^{12}$	CALCUL. $C^{12}H^{14}O^{14}$
C....	36.71	36.36	36.51	40.00	36.36
H....	6.78	7.09	6.72	6.67	7.07
O....	56.51	56.55	56.77	53.33	56.57
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Voici maintenant deux exemples d'analyses des composés :

1° Formés de glucose.

Glucosate de baryte (1).

							$C^{24}H^{28}O^{28}(BaO)^3$
C...	23.1	23.6	23.9				23.01
HO..	42.3	36.9	41.4				40.26
BaO.	35.4	35.5	35.0	35.1	35.3	37.0	36.73
							100.00

2° Donnant du glucose à la suite d'une décomposition.

La salicine fermente et se dédouble en saligénine et glucose.

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}.$$

Tous les éléments sont connus et le glucose ne peut avoir une autre composition que $C^{12}H^{14}O^{14}$ (2).

Le chylariose n'a pas été analysé, par l'excellente raison qu'il n'est pas possible de l'obtenir absolument pur ; en outre il n'est guère douteux de devoir l'envisager comme isomère du glucose. Les masses de sucre inverti finissent, dans un temps plus ou moins long,

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVII, 14.

(2) Je ne puis laisser échapper cette occasion de montrer combien la nomenclature admise est défectueuse. Salicine, parce que la matière vient du saule ; saligénine, parce que ce second corps dérive de la salicine ! A ce titre le glucose est aussi bien saligénine. Dans ma nomenclature, j'exprime la composition de la salicine en la nommant *trédécihénine*, celle de la saligénine par le nom *heptafédine*, celle du glucose par *hexabènose*.

par devenir entièrement cristallines; presque tout est changé en glucose dont le pouvoir dextrogyre domine. Aucun motif sérieux ne permet de concevoir une différence entre les deux corps.

Les mêmes observations s'appliquent à l'hexabènose inactif, dont il existe plusieurs variétés isomériques.

Une des premières analyses du glucose est due à Mitscherlich (voy. 168); d'après ce chimiste, le glucose séché à 100 degrés est $C^{24}H^{24}O^{24}$.

Soubeiran fit une analyse d'ensemble du sucre inverti, et trouva la même composition.

170. Le problème de la synthèse du glucose a été mis en expérience. Un chimiste habile croit l'avoir résolu; mais il faut le dire, avec regret, c'est une erreur.

L'hexafène sexchloré (benzine sexchlorée), traité par l'acétate d'argent, dissout dans l'acide acétique, aurait donné le corps :

$$C^{24}H^{12}(C^4H^3O^2)^6\,Cl^6O^{12},$$

où l'auteur voit du glucose, avec des corps substitués.

Mais il est facile de reconnaître son erreur; ma Théorie montre qu'il a dû obtenir $C^{72}H^{42}Cl^{18}O^{24}$:

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{C^{12}H^6Cl^6}{C^4H^3O^3.AgO} = \frac{291}{167} = 1.74, \text{ soit } \frac{7}{4}$$

$$7\,C^4H^3O^3AgO + 4\,C^{12}H^6Cl^6 = 6\,AgCl + [(C^{12}H^6)^4Cl^{18}(C^4H^3)^6O^{24}] + C^4H^3O^3.AgO.$$

C'est bien le résultat obtenu :

	Calcul.	Trouvé.
Carbone.....	33.103	33.72
Hydrogène.....	3.22	2.87
Cl.....	48.96	47.7
Oxygène.....	15.72	
	100.00	

Ce composé revient à :

$$C^{72}H^{42}Cl^{18}O^{24} \text{ dont } 1/6 = C^{12}H^7Cl^3O^4,$$

et il est impossible de voir là du glucose (1).

(1) *Comptes rendus*, LIV, 178.

Une autre synthèse mérite d'être citée, pour avoir donné non du glucose, mais un corps de composition très-voisine.

Le dioxyméthyline $C^4H^4O^4$ aurait donné avec la chaux :

$$4\,C^4H^4O^4 = C^{14}H^{14}O^{12} + C^2H^2O^4.$$

Le composé $C^{14}H^{14}O^{12}$ serait une matière sucrée (je crois là encore à une erreur grave; le produit n'a pas cette composition); il n'a aucun pouvoir rotatoire et ne fermente pas avec la levûre (1).

Rappelons encore la synthèse indiquée § 116.

171. Proust est l'auteur de la découverte du glucose; il l'a isolé le premier, du miel, du raisin et d'autres fruits, en traitant les masses sucrées de ces différentes sources par l'alcool. Il a tracé les premiers caractères, et distingué nettement le glucose d'avec le sucre (2).

La transformation de la gomme, en glucose, par l'acide sulfurique, indiquée par Kirchhoff, a été confirmée par Brugnatelli; et ce chimiste annonça, le premier, la même transformation pour la fécule (3).

Biot et Persoz ont confirmé son existence dans les produits formés par la fécule, ou la gomme, avec l'acide sulfurique étendu et bouillant (4).

Mitscherlich dans l'action du sucre et du même acide (5).

Payen et Persoz ont expliqué l'action du malt sur la fécule, en isolant de ce produit la substance active, la *diastase*, dont une seule partie peut changer 2000 de fécule en glucose (6).

Bouchardat fit voir, plus tard, la possibilité d'obtenir la même transformation avec un grand nombre de substances, le blanc d'œuf, la levûre de bière, etc., et indiqua d'autres substances, aussi très-nombreuses, capables de ralentir, et même d'annuler cette action.

(1) *Comptes rendus*, LIII, 145.
(2) *Ann. de chim.*, LVII, 131.
(3) *Bull. de pharm.*, IV, 328.
(4) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LII, 72.
(5) *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 28.
(6) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIII, 73; LVI, 237; LX, 441; LXI, 251.

Les essences possèdent cette dernière propriété; les alcalis, les sels de mercure, etc., la ralentissent plus ou moins (1).

Th. de Saussure en avait trouvé pendant la germination jusqu'à 10.79 pour 100 (2).

Grouven a observé un fait du même genre; la fécule serait en partie glucosée par la fermentation alcoolique (3).

Le glucose paraît exister en petite quantité dans les céréales. Pour en avoir la certitude, on délaye de la farine dans l'eau, et l'on filtre; le liquide réduit la liqueur de tartrate KO.CuO, et la solution alcaline de CyHg. W. Pillitz a trouvé :

2.43	de glucose	dans 100	d'orge.
1.87	—	—	de seigle.
1.39	—	—	de froment.
1.38	—	—	de maïs.
0.45	(c'est le minimum)		de millet, etc. (4).

Le glucose existerait dans le blanc d'œuf (5).

La gomme de prunier, celle de cerisier, contiennent du glucose, ou, au moins, un corps réducteur de la solution tartrate CuO.KO. (Boussingault.) (6).

Le glucose a été trouvé dans l'opium, de 3 à 14.5 pour 100, en moyenne 7.7; dans le lactucarium, la thridace, par Magnes-Lahens, qui a exprimé l'opinion de la présence du glucose « dans le règne végétal en général » (7).

Le glucose a été trouvé dans l'urine normale (homme, chien, lapin [*Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 177]) par Huizinga, au moyen de l'acide tungstique ou molybdique. Moyen jugé douteux par un autre chimiste.

Le glucose normal a été trouvé dans l'urine par Bence Jones, à raison de 10 à 15 centigrammes par litre; par Brucke, en produisant du glucosate, puis du tartrate insoluble dans l'alcool.

(1) *Comptes rendus*, XX, 107.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XLVI, 65.
(3) *Journ. de pharm.* [3], XLVI, 314.
(4) *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 423.
(5) *Journ. de pharm.* [3], XV, 366.
(6) *Ann. de chim. et de phys.* [4], VI, 250.
(7) *Journ. de pharm.* [3], XXVI, 263.

On a trouvé le glucose même dans les fossiles. Les empreintes de fougères dans les ardoises renferment une substance hydrocarbonée, de saveur sucrée, exhalant l'odeur du sucre sur les charbons ardents (1) ?

Cl. Bernard dans un des travaux qui lui ont valu sa grande réputation, a montré qu'une blessure légère d'un très-petit espace du quatrième ventricule, un peu au-dessus de l'origine des nerfs de la huitième paire, fait immédiatement paraître le glucose dans l'urine et rend l'animal diabétique ; ce fait très-important entraîne comme conséquence la formation du glucose dans les cas de paralysie, même partielle, de la respiration (anesthésie, etc.). Des expériences nombreuses par A. Reynoso semblent l'avoir démontré. Les animaux soumis à l'ether, aux traitements par les sels de mercure, etc., ou à l'asphyxie, présentent du glucose dans l'urine (2).

Le remède dicté par ces faits est naturellement l'oxygène. Bouchardat père l'a employé avec succès (3).

Le glucose apparaît dans d'autres maladies. On l'a trouvé en quantité notable, 8 à 12 pour 100, dans l'urine des malades atteints d'affections cancéreuses déjà très-avancées (4).

Cette apparition du glucose a été observée chez le singe (5).

Chevallier fit l'extraction du glucose de diabète, l'obtint « concret bien cristallisé et se rapprochant beaucoup par ses qualités du sucre de cannes ». Henry en obtint plusieurs livres « très-susceptible de fermenter et de donner de l'alcohol ». Le diabétique en produisait abondamment lorsqu'il mangeait du pain et des farineux, mais non s'il était nourri de viande (6).

Le glucose diabétique a été trouvé mêlé de prussiate de fer par Canter; ce médecin expliquait la formation du prussiate par une

(1) Calloud, *Comptes rendus*, XXXIII, 544.

(2) *Comptes rendus*, XXVIII, 393; XXXIII, 416, 520, 606, 669; XXXIV, 18; XXXVI, 230. — *Journ. de pharm.* [3], XXXIV, 237.

(3) *Comptes rendus*, XXXIII, 543.

(4) *Journ. de pharm.* [2], XII, 197.

(5) *Journ. de pharm.* [2], XIX, 507.

(6) *Journ. de pharm.* [3], XLII, 436.

modification spéciale des organes, capable d'expliquer le choléra et ses terribles effets (1).

172. *Glycogène.* — Les animaux possèdent en plusieurs parties de leurs organes, et surtout dans le foie, une substance de la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, découverte par Cl. Bernard, et nommée par lui *glycogène*. C'est un solide amorphe, léger, parfaitement blanc; assez soluble dans l'eau (restant toutefois un peu trouble) et doué de pouvoir rotatoire à un très-haut degré, quatre fois celui du glucose. Ces caractères, qui le rapprochent de la dextrine, sont accompagnés de beaucoup d'autres analogues. Ainsi l'iodure de potassium ioduré colore la dissolution en rouge vineux foncé. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus changent le glycogène, à l'ébullition, en une dextrine, puis en glucose. Certains liquides, de nature animale, produisent le même effet, à 30 degrés; la salive, le sérum du sang, le suc pancréatique, etc. L'empois d'amidon, la dextrine, le produisent aussi et plus rapidement, même à froid. L'acide acétique anhydre chauffé avec le glycogène à $+140°$ se boursoufle d'abord et se change peu à peu en un composé triacétique $C^{12}H^{7}(C^{4}H^{3}O^{2})^{3}O^{10}$. L'acide azotique concentré, froid, le change en un produit nitré regardé comme identique avec la cellulose azotique (xyloïdine); l'acide commun $(HO)^{6}$ donne sans aucun doute des produits intermédiaires non constatés et finalement de l'acide oxalique. Les alcalis, même bouillants, n'ont pas d'action sur le glycogène; ils font disparaître le léger trouble de la solution, et lui permettent de dissoudre une grande quantité d'oxyde de cuivre, avec une couleur bleue intense; même bouillante, cette liqueur n'éprouve aucune réduction.

Cl. Bernard explique la présence du sucre dans le sang par la transformation, continue et normale, du glycogène dans le sang, ou par un ferment du foie. Cette opinion, malgré les contestations opposées, donne au glycogène une très-grande importance. Je n'insisterai pas toutefois sur sa préparation, craignant de nous éloigner de notre sujet. J'ajouterai seulement que divers auteurs ont attribué

(1) *Journ. de pharm.* [3], XLIV, 452.

au glycogène les formules $C^{12}H^{12}O^{12}$ et $C^{12}H^{14}O^{14}$ qui établissent une isomérie complète avec le glucose (1).

173. Un grand nombre de matières organiques, dont l'équivalent est élevé, donnent, en se décomposant, des proportions plus ou moins considérables de glucose.

La populine, sous l'influenee des acides, fournit d'après Piria :

$$C^{40}H^{26}O^{20} = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} \quad (2).$$

La rubiane (principe amer de la garance) donne :

$$C^{56}H^{34}O^{30} + 2\,HO = \underbrace{C^{44}H^{24}O^{20}}_{\text{Rubianine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} \quad (3).$$

et cent autres (4).

La décomposition de certains éthers paraît donner du glucose.

On en aurait obtenu dans l'action du sodium (allié au mercure) avec l'éther oxalique; le fait me paraît douteux (5).

Le dédoublement des matières animales peut produire du glucose. La *chondrine*, substance azotée des cartilages, coupée en tranches très-minces, et épuisée par l'acide chlorhydrique étendu, à froid, soumise ensuite à une ébullition prolongée avec l'acide concentré, jusqu'à ce qu'une petite portion du liquide, rendue alcaline, réduisît la liqueur de tartrate de cuivre et de potasse, a produit du glucose. On sépare ce sucre par un traitement dont les détails peuvent être étudiés (6).

(1) Cl. Bernard, *Comptes rendus*, XLI, 109, 176, 461; XLIV, 578, 1325; XLVIII, 77, 763, 884. — Sanson, *Comptes rendus*, XLIV, 1159, 1323; XLV, 132, 140, 343. — Pelouze, *Comptes rendus*, XLIV, 1321. — Bonnet, *Comptes rendus* XLV, 139, etc., etc.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIV, 278.

(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXV, 372.

(4) Voy. mêmes *Annales*, XXXVI, 498; XXXVIII, 373 et 375; XLII, 233, 239, 244; XLV, 495; XLVI, 375; XLVIII, 351; LXIII, 377 et [4], XIII, 483.

(5) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXIII, 464.

(6) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXII, 236.

Enfin la peau des vers à soie, celle des serpents, peuvent être dédoublées et fournir du glucose (1).

174. L'action du glucose et des matières organiques ne peut nous arrêter. Mais il faut dire un mot de ses propriétés organoleptiques :

La puissance sucrante du glucose a été considérée comme beaucoup inférieure à celle du sucre. Parmentier a mis de grands soins à les comparer, et il donne les chiffres suivants; pour obtenir la même saveur sucrée, on peut prendre :

10 de sucre raffiné dans 40 parties d'eau.
12 de sucre de raisin (glucose).
14 de sirop de raisin.
19 de miel épuré.

et il ajoute : « La faculté sucrante du sirop de raisin a été jugée trop défavorablement, lorsqu'on ne l'avait réputée que la moitié de celle du sucre (2) ».

Depuis, et longtemps après, le même jugement défavorable, réduisant à moitié de celle du sucre la puissance sucrante du glucose, a été reproduit catégoriquement, mais sans aucun détail démonstratif (3).

Le sucre inverti présente une saveur beaucoup plus sucrée que celle du glucose isolé : Bouchardat l'avait très-nettement reconnu : « les acides, avant de transformer le sucre de canne en sucre de raisin, le transforment en un sucre incristallisable produisant une sensation sucrée plus intense que celle du sucre de canne » (4).

Thenard père a confirmé cette remarque (5).

(1) *Comptes rendus*, LVII, 437.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, LXXV, 5.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVIII, 99.
(4) *Journ. de pharm.* [2], XXI, 625.
(5) *Traité de chimie*, 1835, IV, 347.

APPENDICE AU SUCRE INVERTI

MIEL

175. La première étude chimique du miel a été faite par Proust (1). Le miel des environs de Madrid (la Flonda) est presque en entier soluble dans l'alcool ; un peu de cire et une matière visqueuse, soluble dans l'eau, dénuée de saveur, une vraie gomme, sont les seules insolubles. La couleur est précipitable par le chlorure d'étain en une laque jaunâtre. Les miels blancs en donnent à peine.

Proust distingua deux espèces de sucre, un solide et un liquide, ce dernier moins soluble dans l'alcool. Le sucre solide ressemble au chou-fleur, il est parfaitement blanc, n'attire pas l'humidité, présente une saveur douce moins sucrée que celle du sucre et celle du miel ; brûlé, ses vapeurs ont l'odeur de caramel. L'acide azotique le convertit facilement en acide oxalique. Le sucre liquide ne peut être obtenu pur ; il retient du solide.

Le miel blanc de Moya donne par l'alcool 39 à 40 pour 100 de sucre solide, on ne peut le faire cristalliser ; il attire l'humidité.

Proust exprime la pensée que le miel se rapproche fortement du sucre de raisin.

Parmentier fit des expériences « dans l'intention de ne laisser aucun doute sur cette identité du sucre de raisin avec le miel ». Parmi ces expériences, est la séparation des écumes du miel bouilli ; ces écumes sont plus sucrées que le liquide qu'elles recouvrent et laissent un résidu « âcre et amer ». Pendant l'évaporation, l'atmosphère du laboratoire a été bientôt remplie d'une odeur de miel qu'on ne pouvait méconnaître.

Bouillon-Lagrange et Vogel ont ajouté quelques observations : la cristallisation du glucose dans le miel est empêchée par une très-petite quantité de vinaigre distillé.

(1) *Ann. de chim.*, LVII, 137.

Guilbert sépara très-incomplétement les deux éléments du miel : en ajoutant un quart du poids en eau, on délaye le miel ; et si l'on jette la bouillie sur un filtre, il reste $\frac{1}{15}$ du poids sous forme d'une « pâte nouvellement faite ». C'est évidemment du glucose ; mais ce qui intéresse beaucoup dans cette analyse, c'est que ce glucose, qui est mêlé d'un peu de cire et d'autres substances, contient la partie purgative du miel dont les $\frac{14}{15}$ sirupeux paraissent entièrement dépourvus. 105 gr. environ de ce sirop peuvent être pris chaque matin dans le thé ou à jeun ; ils n'ont « dérangé en aucune manière l'habitude de l'estomac ». La partie glucosique, à la dose de 10 grammes, à jeun, donne des coliques, et plusieurs personnes, même, ont éprouvé la purgation. Des souris ont passé par les mêmes dérangements. La substance purgative peut être enlevée en traitant 8 kilogrammes de miel par 2 d'eau et 1 de noir animal.

On a donné, pour purifier les miels, des procédés nombreux, Henry les a fait connaître dans une note déjà ancienne (1). Le même recueil donne une recette de Borde, spéciale au miel rouge de Bretagne (2). Guilbert indique le moyen des juifs de Moldavie et de l'Ukraine, qui isolent le glucose par la congélation du miel, sous la forme d'un « sucre solide et blanc comme la neige », employé par les distillateurs de Dantzick pour leurs célèbres liqueurs. En trois semaines, dans un vase de fer-blanc, le miel devient « clair et dur comme le sucre ». Henry soumit à cette épreuve du sirop de mie et observa le dépôt d'une matière muqueuse (3).

Le miel dissout le borax et devient plus fluide, « comme un *mucilage* de gomme ». Les acides organiques n'en séparent pas d'acide borique. L'acide chlorhydrique le sépare sans rétablir le goût. L'alcool le dissout en entier. C'est un composé véritable (4).

Chevallier reconnut que l'acidité des miels acides est due à l'acide carbonique (5).

(1) *Bull. de pharm.*, IV, 76.
(2) *Bull. de pharm.*, IV, 410.
(3) *Bull. de pharm.*, V, 178.
(4) Bucholz, 1813, *Journ. de pharm.* [2], II, 28.
(5) *Journ. de pharm.*, [2], V, 253.

Le miel le plus célèbre de l'antiquité, du mont Hymette, près d'Athènes, doit la renommée dont il jouit encore aux fleurs odoriférantes multipliées sur le mont, et sur tout le Penteli; les anciens en avaient fait la nourriture de Jupiter. C'était la matière sucrée par excellence.

Sparsa super flores examina tollit Hymettos.
(SILIUS ITALICUS, liv. II, v. 218).

Pascat et Hybla meos, pascat Hymettos apes.
(MARTIAL, liv. VII, 87).

. . . . . Nisi Hymettia mella Falerno
Ne biberis diluta.
(HORACE, II, sat. 2).

Les Turcs le nomment *cosbachi*. Le meilleur est obtenu sans tuer les abeilles, par l'acide sulfureux (soufre brûlé); c'est l'*acapniston* de Strabon, Pline, etc. Il est d'une belle couleur jaune et mêlé d'un peu de cire, à sa surface et au fond; il ne laisse aucune âcreté dans la gorge.

Jusque-là, nos connaissances du miel n'offraient pas de lien méthodique. Virey fit une étude comparée dont voici le résultat : Le miel doit ses qualités, pour la part principale, aux végétaux, comme on le savait; mais l'espèce des abeilles a aussi de l'influence. D'abord elles peuvent être nourries avec du sucre normal et donner du miel. Mais, même en ce cas, certaines espèces sécrètent le venin, prodigieusement irritant, dont les effets sont connus. Elles sécrètent en outre un acide, acétique ou formique, retrouvé dans le miel, et c'est cet acide qui produit l'inversion dans leur estomac. Le miel des feuilles et le suc de plusieurs séves ont seuls une autre origine. Le parfum du miel vient des plantes. Dans l'île de Cuba on l'attribue aux orangers. La couleur vient aussi des végétaux.

Léon Soubeiran a confirmé plusieurs des faits déjà observés sur l'influence des végétaux. Le miel des Pyrénées-Orientales perdait de sa qualité lors d'une « grande dévastation » des plantes mellifères sur plusieurs montagnes du canton de Saint-Paul. Un miel des

environs de Perpignan conservait une blancheur parfaite, un arome et un goût excellent, grâce à des orangers séculaires surchargés de fleurs une bonne partie de l'année. Des exemples nombreux font comprendre pourquoi le miel de *première récolte* est blanc et d'une grande finesse, tandis que celui de fin de saison est roux et parfois âcre. L. Soubeiran insiste sur une autre cause d'infériorité, l'exposition des ruches au soleil. Il ajoute une remarque : l'infection de la vigne par l'*oïdium* a paru coïncider avec une mortalité des abeilles. Le miel du Roussillon, connu sous le nom de miel de Narbonne, est produit à peu près dans les proportions de 5 de miel et 1 de cire (1).

La cire est quelque fois violette et impossible à blanchir (Surinam), quelquefois noire (Guadeloupe et Quoja, Sénégal).

Les actions thérapeutiques et même toxiques du miel paraissent dues, en général, aux végétaux ; le miel de Corse, nauséeux, doit ce caractère au buis (2).

Celui de la Sardaigne doit son amertume aux absinthes (Dioscoride) (*causa amaratudinis mellis*). Le miel d'au delà du Phase produisait un délire furieux (Xénophon).

A. Saint-Hilaire fit connaître, en 1824, un miel vénéneux, produit par une guêpe du Brésil (*Iecheguana*). Ce miel est produit au milieu d'une région fertile en plantes vénéneuses (3).

Lassaigne étudia ce miel, et trouva : couleur jaune brunâtre, odeur légère de sirop fermenté, saveur agréable, consistance sirupeuse. Le tournesol est rougi par la solution aqueuse ; ni l'acétate (PbO), ni le même sel $(PbO)^3$, ne sont précipités. Par distillation, il donne une petite quantité d'eau acide et d'odeur vineuse, l'acide acétique. L'alcool peut dissoudre tout ce miel, sauf un peu de cire et de gomme. Le sirop laissé par l'alcool donne de l'acide oxalique avec une quantité suffisante d'acide azotique.

Les alvéoles sont fibreux ; on y trouve des particules de feuilles

(1) *Journ. de pharm.* [3], XXXIV, 262.
(2) Pline, XVI, 28.
(3) *Journ. de pharm.* [2], X, 409.

et de pétioles. On n'y rencontre que des traces de cire provenant plutôt des matières ligneuses que du travail des guêpes (1).

Ce miel de la guêpe *Iecheguana* faillit empoisonner A. Saint-Hilaire : il contenait sans aucun doute un peu d'alcali des *strychnos*, échappés aux analyses de Lassaigne.

Virey donne les caractères des cires et la nomenclature des abeilles ; je dois renvoyer à son mémoire (2).

Soubeiran a donné une analyse plus précise du miel ; outre le glucose et le chylariose, il crut reconnaître un sucre inversible, tournant à droite, essentiellement différent du chylariose de sucre inverti, dit-il, par ses expériences et celles de Clerget dont il rapporte la partie principale. Pour moi, ni l'une ni l'autre de ces assertions n'est exacte.

La différence du chylariose de miel, avec celui du sucre inverti, tient, d'après Soubeiran, d'une part au refus de donner des grains de glucose, et de l'autre à une différence « très-grande » dans le pouvoir rotatoire. Ces deux différences tiennent à une seule et même cause, facile à comprendre. Le refus de grainer peut provenir d'un accident très-peu appréciable, la présence d'une trace d'un corps étranger, agissant à la manière de l'iodure de sodium (161).

Le pouvoir rotatoire demeure par conséquent celui du chylariose le plus pur ; il n'est pas réduit par le pouvoir contraire du glucose, et reste *gauche* avec toute sa valeur, pendant un temps indéfini, tant que le corps étranger n'est pas éliminé ; Soubeiran a observé le refus de grainer pendant six ans ; il n'y a pas de limite.

La chaleur diminue beaucoup le pouvoir rotatoire. Celui de + 13 degrés devient moitié moindre, à + 65 degrés, et reparaît après refroidissement.

Soubeiran a trouvé ce pouvoir conservé malgré la dessiccation. Cela est vrai quand on fait *dessécher* à chaud, mais quand on laisse le sucre inverti longtemps à lui-même, aux températures ordinaires, et lorsque du glucose a grainé très-abondamment, par simple séparation, ou par une évolution moléculaire, ce que je crois

(1) *Journ. de pharm.* [2], IX, 249.
(2) *Journ. de pharm.* [3], III, 378.

très-fréquent, le pouvoir rotatoire devient moins lévogyre, et même dextrogyre : il est long, mais facile de s'en assurer, même en tenant compte de la déversion.

Cependant il ne faut pas oublier les faits observés par le même chimiste (131).

Krant a fait connaître une observation intéressante : le miel fourni par des abeilles, nourries exclusivement avec du glucose, est dur et jaunâtre, très-peu sucré ; il ne contient que du glucose (1).

DES AUTRES MATIÈRES SUCRÉES

Il existe un assez grand nombre de ces matières : les unes très-voisines du sucre et isomériques avec lui ; les autres rapprochées de la même manière du glucose.

Toutes ont le pouvoir rotatoire.

Ce n'est pas tout : quelques matières d'une composition très-analogue sont dénuées du pouvoir rotatoire.

Examinons les principales :

176. L'un des corps les plus voisins du sucre et les plus remarquables est certainement l'*inuline*. Découverte par V. Rose en 1804, dans la racine d'aunée (*Inula helenium*), trouvée plus tard dans le colchique, le pyrèthre, la chicorée, le dahlia, l'eucalyptus, les lichens, et surtout le topinambour, elle mérite beaucoup d'attention.

Il en existe deux variétés isomériques : l'inuline soluble et l'insoluble.

Séchée par l'acide sulfurique sous un cloche à + 15 degrés, elle contient $C^{12}H^{10}O^{10}(HO)$; comme le sucre à 100 degrés, elle perd HO, et se réduit à $C^{12}H^{10}O^{10}$; alors on peut l'exposer à 180 degrés sans

(1) *Journ. de pharm.* [3], XLIV, 361.

l'altérer; mais à 190° elle fond et se colore; en chauffant davantage, elle donne de l'acide acétique, brun, sans matières huileuses.

Leurs pouvoirs rotatoires diffèrent entièrement :

L'inuline d'aunée..... 32° ↗
Celle de dahlia..... 26° ↖

L'action de l'eau est prononcée; après chauffage à 100 degrés, l'inuline est déliquescente. Bouillie longtemps avec de l'eau pure, elle devient du chylariose : les acides rendent l'effet plus rapide.

L'oxygène paraît sans action à froid; le chlore ne donne rien avec la solution aqueuse; l'iode colore l'inuline en brun, mais par simple absorption physique.

L'acide azotique produit d'abord une dissolution sans former de xyloïdine; puis il commence l'oxydation et donne, probablement, les acides hexénique, hexépique, et enfin oxalique, carbonique, sans acide *hexabépique* (mucique).

L'inuline s'unit aux bases; la potasse dissout la variété insoluble; la variété soluble précipite la baryte, mais non la chaux; en saturant par un acide, on remet l'inuline en liberté. Les sels de fer, étain, plomb, cuivre, mercure, argent, or, ne la précipitent pas, l'addition d'ammoniaque après le sel de plomb donne un précipité de nature variable (44 à 62 de PbO); si l'on fait bouillir, il y a réduction : les sels de cuivre et d'argent font de même; il se produit de l'acide formique. L'ammoniure de cuivre dissout l'inuline : après plusieurs heures il se forme un dépôt bleu, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, soluble dans les acides (azotique, tartrique, etc.).

Chauffée avec l'acide acétique anhydre, l'inuline donne :

$C^{12}H^{10}O^{10}(C^4H^3O^3)^3 - 3\ HO$ [α] = 20° ↖ ou 32° ↖
$C^{12}H^{10}O^{10}(C^4H^3O^3)^4 - 4\ HO$ = 14° ↖
$C^{12}H^{10}O^{10}(C^4H^3O^3)^5 - 5\ HO$ = 25° ↖
$C^{12}H^{10}O^{10}(C^4H^3O^3)^6 - 6\ HO$ = ou {35° ↗ / 55° ↗}
$C^{12}H^{10}O^{10}(C^4H^3O^3)^7 - 7\ HO$ = ↗

Les quatre derniers sont des mélanges du premier avec un des derniers, probablement $C^{12}H^4O^4(C^4H^3O^3)^7$ (1).

Les formules sont douteuses.

On obtient l'inuline en épuisant la matière végétale par l'eau bouillante, évaporant à siccité, puis reprenant par l'eau froide qui laisse l'inuline insoluble (aunée, Gaultier de Claubry) (2), ou bien précipitant la première solution par l'alcool (3).

177. *Mélézitose.* — C'est un isomère du sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$. On l'a trouvé dans la manne de Briançon (exsudation du mélèze, *Pinus Larix*).

Solide, très-petits cristaux courts et brillants, clinorhombiques, analogues à ceux du sucre. Pouvoir rotatoire $[\alpha]j = 94°,1 \nearrow = \frac{4}{3}$ de celui du sucre. Fond à moins de 140 degrés et reste vitreux, comme le sucre d'orge, après refroidissement. L'eau le dissout facilement, la saveur est analogue à celle du glucose : le sirop cristallise avec peine. Les acides étendus l'invertissent comme le sucre et réduisent le pouvoir rotatoire à peu près de moitié, ce qui le rend « très-sensiblement identique à celui du glucose du raisin ». On peut extraire le glucose par $CaO.CO^2$, alcool, etc. Les acides concentrés l'altèrent à peu près comme le sucre; l'acide azotique ne donne pas d'acide mucique. Les alcalis ne le détruisent pas à 100 degrés. Un caractère, c'est la précipitation par l'acétate tribasique de plomb. Il ne réduit pas le tartrate $CuO.KO$. L'alcool le dissout très-peu, même à chaud ; l'éther, point. La levûre ne peut le faire fermenter. Mais son glucose éprouve immédiatement la transformation en $C^4H^6O^2$ et CO^2.

On l'obtient en traitant la manne par de l'alcool bouillant et, après distillation, on abandonne quelques semaines; les cristaux comprimés, lavés à l'alcool, sont dissous dans l'alcool bouillant, etc. (4).

(1) *Traité de distillation*, I, p. 29 à 32.

(2) *Agriculteur manufacturier*, 1831, I, 178; 1832, IV, 96. — *Journ. de pharm.* [3], XXV, 205; *Comptes rendus*, LXVIII, 1571.

(3) *Ann. d. chim.*, XCIV, 200.

(4) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LV, 282.

178. *Lévuline.* — C'est la matière sucrée du topinambour d'après G. Ville. Composition $C^{12}H^{11}O^{11}$?

Il en existe trois variétés suivant l'époque de l'extraction.

A. (à la maturité), soluble dans l'eau ; inactive au saccharimètre ; par l'inversion elle devient lévogyre et marque 99 degrés, sans action avec les liqueurs de tartrate de cuivre et de potasse ; insoluble dans l'alcool.

B. (avant maturité), mêmes caractères, mais par l'inversion, 56 seulement.

C. (après maturité), immédiatement lévogyre à 26 degrés, par inversion (c'est-à-dire chauffé avec les acides), acquiert le pouvoir 99 degrés comme A.

La variété B présente les caractères suivants :

A 100 degrés elle perd 10 à 12 pour 100 d'eau et se colore un peu ; à + 120 degrés la perte atteint 16 et la couleur est très-brune. Sa saveur est fade, une longue ébullition dans l'eau fait naître un pouvoir réducteur appréciable (des solutions de cuivre tartro-alcalines). L'acide sulfurique concentré ne produit rien d'abord ; mais en quelques minutes il la noircit. Les acides étendus, bouillants surtout, la changent en chylariose. L'acide azotique la transforme en acide oxalique avec dégagement de vapeurs rouges (il doit se produire des corps intermédiaires). Elle n'est précipitée ni par l'acétate neutre ni par l'acétate basique de plomb. Le sulfate de cuivre ne donne pas non plus de précipité. Elle réduit l'azotate de protoxyde de mercure à froid, l'azotate d'argent à chaud. Elle peut subir la fermentation alcoolique en devenant glucose à mesure, au moins partiellement (1).

Il est impossible de considérer l'étude de la lévuline comme achevée, même à beaucoup près, malgré le talent des auteurs ; de nouvelles recherches sont nécessaires : la lévuline est une variété de sucre optiquement neutre et cela seul commande une attention particulière.

179. Le composé le plus rapproché du glucose, peut-être, a

(1) *Engrais chimiques*, II, 215.

été trouvé dans le lait en 1619. Nommé d'abord *Galacticum Bartholetti* du nom de l'auteur de sa découverte, *manna* ou *seri lactis nitrum*, puis *sucre de lait*, il porte aujourd'hui celui de *lactose*. Examinons ses propriétés.

Il est cristallisé en prismes orthorhombiques; les faces dominantes sont p, g^1, e^1_2, b^1_2, cette dernière réduite au quart du nombre total (hémiédrie et hémimorphisme).

$$p \,.\, b'\tfrac{1}{2} = 101°4' \qquad g' \,.\, b\tfrac{1}{2} = 109°1'$$

Clivage parallèle à g'. Éclat nacré, p, g', $e\,\frac{1}{2}$. Éclat gras, $b\,\frac{1}{2}$ (1).

Densité = 1.531

Les cristaux $C^{24}H^{24}O^{24}$ ont le pouvoir rotatoire.

Chauffés à 140-145 degrés, ils perdent 2HO et offrent alors $[\alpha]\,j = 60°,28 \nearrow$.

A 160 degrés, ils se colorent; à 175, ils deviennent $C^{12}H^{10}O^{10}$, *lacto-caramel* mêlé d'une autre substance ($C^{12}H^{12}O^{12}$?) insoluble dans l'eau, fusible à + 203 degrés.

Le lacto-caramel est brun foncé, cassant, doué d'un grand éclat; très-soluble dans l'eau; formant des combinaisons avec CuO et PbO. Insoluble dans l'alcool.

Le lactose n'est pas très-soluble dans l'eau; 5 à 6 parties d'eau froide, 2.5 bouillante. La solution enfermée dans un tube, et chauffée à + 170 degrés, donne les acides carbonique, formique, ulmique et du charbon. Avec le brôme, toujours en tubes fermés (30 grammes lactose 60 brôme, 500 eau), elle donne de l'acide $C^{12}H^{10}O^{12}$, *hexabélique* (isodiglycoléthylénique).

Les oxydants produisent des actions très-variées.

L'acide azotique fournit plusieurs acides dont le plus intéressant est l'acide *hexabépique* (mucique) $C^{12}H^{10}O^{16}$; il caractérise le lactose; les autres sont l'acide hexabénique (saccharique), l'acide tétrabélique (tartrique), le paratartrique et l'acide monécique (oxalique).

(1) Schabus, *Bestimmung der Kryst. in chemischen Laboratorien erzeugter Producte.* Vienne, 1855, p. 49.

Le permanganate de potasse produit des composés intermédiaires qui ont échappé aux études jusqu'à présent, on a :

[M] $n = \frac{360}{158} = 2.28$; plus exactement peut-être $\frac{342}{158} = 2.16$

$$2\,Mn^2O^7.KO + C^{24}H^{24}O^{24} = \underbrace{2\,C^{12}H^{11}O^{15}.KO}_{\text{Hexépate de potasse.}} + {}^{1}Mn^2O^3 + 2\,HO$$

Ce doit être un excellent moyen d'obtenir l'hexépate de potasse; le temps ne m'a pas encore permis de le vérifier. Un excès donne de l'acide oxalique, puis de l'acide carbonique.

Un mélange de bichromate et d'acide sulfurique donne de l'aldéhyde. C'est une action à étudier soigneusement en tenant compte des proportions de matières mélangées.

L'acide azotique mêlé d'acide sulfurique dissout le lactose; une addition d'eau précipite un composé nitré, le *nitrolactose*, cristallisable en lamelles nacrées dans l'alcool, détonant par une faible chaleur, > 100 degrés.

Les acides agissent à peu près comme sur le sucre.

L'acide sulfurique étendu transforme le lactose en deux dérivés : le *galactose* sous forme de tables hexagonales (1), et un autre *glucose* en prismes orthorhombiques, à facettes terminales; moins solubles dans l'alcool que le galactose. Fudokowski donne :

Galactose..... 67°53 ↗
Lactoglucose..... 99°74 ↗
$[\alpha]j = 83°22$ ↗ (2).

Cette inversion avec dédoublement paraît confirmée par l'action de l'alliage Hg + Na, qui donne de la mannite et de la dulcite, toutes deux de la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Les alcalis ont une action remarquable, très-différente du glucose; on obtient des composés $C^{24}H^{22}O^{22}(KO)^3$ décomposables par les acides faibles, avec reproduction du lactose. L'ammoniaque même

(1) Le galactose donne deux fois plus d'acide mucique que le lactose (acide azotique).

(2) L'auteur de cette mesure n'avait pas reconnu le mélange. — A parties égales, on a 83°,27 (*Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 120).

est absorbée à 12.4 pour 100, dont la moitié à peu près se dégage à l'air. L'oxyde de plomb donne une solution dans laquelle existerait un composé $(C^{24}H^{22}O^{22})^3(PbO)^2$, $PbO = 18.12$ pour 100. En ajoutant de l'ammoniaque on aurait un composé insoluble $(PbO)^6 = 63.52$ pour 100 (voy. p. 139); chauffés en solution, les alcalis donnent de l'acide hexadéhique et de l'acide hexadéfique (147).

L'acide sulfurique concentré donne de l'acide ulmique.

L'acide chlorhydrique gazeux est absorbé.

Le lactose chauffé avec une solution concentrée de carbonate de potasse, et mêlé d'iode, produit de l'iodoforme C^2HI^3 et d'autres produits non désignés.

La solution de lactose, mêlée de 14 à 15 équivalents de sulfate de cuivre, et additionnée de soude caustique en excès, donne une liqueur bleu très-intense, dont l'ébullition fournit un précipité de protoxyde. Le filtre retient cet oxyde et donne une liqueur jaune, d'où le sulfate de soude se dépose en refroidissant, et qui, après le dépôt complet, cède à l'alcool deux sels de soude, formés par deux acides spéciaux. L'un, le moins oxygéné, serait $C^{16}H^6O^{10}(HO)^2$, voisin de l'acide métapectique; l'autre, serait $C^{14}H^3O^7(HO)^2$, voisin de l'acide gallique. Ces formules me paraissent très-douteuses. Un fait paraît certain : l'équivalent de lactose réduit 7.7 à 7.8 de Cu^2O, ce qui donne un moyen d'analyse (voy. chap. V).

On peut évaluer le lactose quand il est le seul composé glucosique dans un liquide en faisant usage de la solution :

10	grammes	de sulfate de cuivre.
10	—	de crème de tartre.
30	—	de potasse caustique.
200	—	d'eau.

On titre cette solution, avec un poids connu de lactose pur, et il est simple de doser ensuite le même corps dans un liquide donné.

Le lactose ne forme pas de composé régulier avec le chlorure de sodium. J'ai tenté cette formation avec de grands soins; tout ce qu'on obtient ce sont des cristaux mâclés, renfermant 1.821, 2.31 pour 100 de NaCl, c'est-à-dire des quantités variables. Cependant

ces petites quantités suffisent pour modifier notablement la forme cristalline. Voici le dessin de ces cristaux (fig. 11 et 12) :

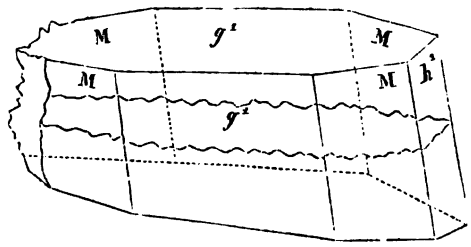

Fig. 11.

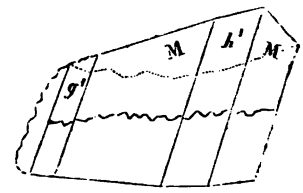

Fig. 12.

Il y a huit faces : M, M, g', h'.

Le lactose fermente sous l'influence de la levûre, mais moins rapidement que le glucose ; il éprouve plus aisément la fermentation lactique (petit-lait aigri), avec production d'alcool et d'acide carbonique ; l'addition de carbonate de chaux, pour neutraliser l'acide lactique à mesure, diminue la quantité d'alcool. D'autant plus grande d'ailleurs que la quantité d'eau est plus forte. 100 de sucre de lait ont donné 25 d'acide dans le premier cas, 44.25 dans le second.

Sous l'influence de l'érythrozymase (ferment de la garance ?) on obtient : hydrogène, acide carbonique, alcool, acides monédique (formique), diédique, (acétique,) tétrabhique (on prononce l'*h*, *tétrabachique*), succinique.

Le lactose est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Le lactose existe dans le lait (mammifères, carnivores, etc.), et dans certains végétaux.

On le prépare au moyen du lait, en prenant le petit-lait fourni par la préparation des fromages (Suisse), ou par l'action d'un acide en chauffant. Après évaporation, et clarification par le noir, on obtient des cristaux faciles à grouper autour d'un fil vertical.

Le lactose a été trouvé pour la première fois dans un végétal, par Bouchardat fils ; ce végétal est le sapotillier (*Achras sapota*), il a fourni :

Sucre de canne et sucres fermentescibles.....	55
Lactose.....	45
	100

L'expérience a été faite sur du sucre de sapotillier (Martinique, 1837) et sur des fruits venus du Caire (1).

180. *Sorbose* (*Sorbine*). — De toutes les matières sucrées qui nous occupent maintenant, la plus remarquable est le sorbose, extrait du sorbier par Pelouze. Nous devons décrire ses propriétés avec soin.

Solide, cristallise en octaèdres orthorhombiques (fig. 13).

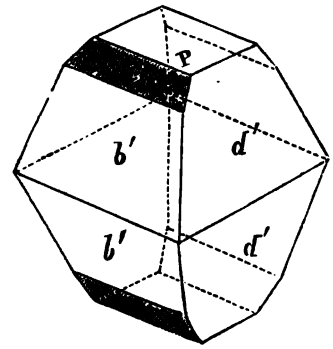

FIG. 13.

P . b' = 108°10'	d' . d' = 141°11'		
b' . b' = 142°53'	b' . d' = 96°32'	= b'' . d'	
b' . b'' = 36°26'	b' . c = 164°20'		

D = 1.654 à + 15°. Pouvoir rotatoire = 35°58' ↖

(Le même auteur a donné depuis 46°,9.)

Fond de 150 à 180 degrés ; se change, après quelque temps, en une masse rouge principalement formée d'acide sorbosique en dégageant de l'eau un peu acide ; au rouge est décomposée comme le sucre avec lequel on pourrait la confondre.

Très-soluble dans l'eau, à peu près comme le sucre dans la moitié de son poids ; le sorbose forme pourtant un sirop un peu plus dense, 1.372 à + 15°.

L'acide sulfurique étendu n'a pas d'action : le pouvoir rotatoire reste le même et le sorbose peut se cristalliser. Concentré, il le colore en rouge, puis le change en une matière charbonneuse non étudiée. L'acide azotique HO ou $(HO)^5$ dégage des vapeurs rouges très-abondantes, des produits intermédiaires non désignés, et enfin de l'acide oxalique. L'acide iodhydrique fumant (D = 1.8) le dissout et donne de la mannite, avec séparation d'iode.

La potasse et les alcalis le colorent fortement et développent

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 37.

l'odeur du caramel; 1/2000 de sorbose est très-accusé par ce moyen. La chaux se dissout abondamment, et si l'on chauffe, couleur, odeur de caramel, dépôt floconneux. La baryte, même action. L'oxyde de plomb se dissout, colore et produit l'odeur de sucre brûlé. L'hydrate d'oxyde de cuivre est également dissout, en formant une liqueur d'un bleu très-intense, où peu à peu se dépose du protoxyde (avec formation d'acide hexénique $C^{12}H^{12}O^{14}$ [Maumené]). Aussi le sorbose réduit-il le tartrate de cuivre et de potasse, à froid ou à chaud.

Le chlorure de sodium donne de petits cristaux qui paraissent cubiques.

L'acétate de plomb, même tribasique, ne donne rien; une addition d'ammoniaque détermine un précipité contenant de 73.63 à 75.39 PbO. Ce qui semble indiquer $C^{12}H^{9}O^{9}(PbO)^{4}$.

Il s'unit avec l'acide tartrique à 100 degrés, et forme un acide sorbitartrique, qui réduirait le tartrate CuO et KO, et formerait un sel de chaux soluble ?

Le sorbose ne fermente pas en quarante-huit heures; mêlé de craie et de fromage, il donne de l'alcool, mais péniblement; de l'acide lactique avec une grande facilité.

On le prépare en abandonnant du jus de sorbier (des oiseaux) pendant treize à quatorze mois dans des terrines; la liqueur filtrée, évaporée, donne des cristaux qu'on purifie par le noir animal.

Ajoutons un mot de l'acide sorbique : on l'obtient en faisant dissoudre le résidu laissé par le sorbose (à 180 degrés) dans l'ammoniaque, filtrant, saturant par l'acide chlorhydrique étendu. D'abondants flocons, d'un rouge intense, apparaissent; on les lave à l'eau distillée, puis on les sèche à l'étuve (120-150 degrés); l'acide est amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides faibles; très-soluble dans les alcalis, avec une riche teinte de sépia. Ces solutions précipitent CaO, BaO, $Al^{2}O^{3}$, $Fe^{2}O^{3}$, SnO, $PlCl^{2}$, $Au^{2}Cl^{3}$, en flocons jaune rougeâtre. CuO en jaune verdâtre, très-soluble dans l'ammoniaque, avec couleur verte très-intense. CoO en brun ocreux, insoluble dans l'ammoniaque. NiO en brun rougeâtre, très-soluble. La formule de l'acide est $C^{32}H^{16}O^{18}$, d'après Pelouze. Il n'est pas

facile de s'expliquer l'action, de manière à en déduire cette formule. $C^{10}H^{7}O^{5}$ me paraîtrait plus probable.

$$(= C^{12}H^{12}O^{12} - C^{2}H^{2}O^{4} - (HO)^{3}) \quad (1).$$

La composition du sorbose est celle du glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$.

181. L'un des corps les plus voisins du sucre de canne est le mycose trouvé dans le seigle ergoté ; pris d'abord pour de la mannite, qui le remplace quelquefois, mais distingué par Mitscherlich (2). Il est cristallin, octaèdre rhomboïdal de 110°6′ et 116°32′. Pouvoir rotatoire 34° 45′ ↗. Présente la composition $C^{12}H^{11}O^{11}.(HO)^{2}$, très-soluble dans l'eau, se change en glucose par une longue ébullition avec l'acide sulfurique étendu. Soluble dans l'acide même fumant, à froid; décomposable, à chaud, avec coloration brune; forme un produit nitré avec l'acide azotique monohydraté. Insoluble dans l'alcool froid.

On obtient le mycose en épuisant la poussière de seigle ergoté par l'eau, précipitant par l'acétate tribasique de plomb, filtrant, traitant par HS, évaporant à consistance de sirop et laissant refroidir; on fait cristalliser plusieurs fois après lavage à l'alcool.

182. *Trehalose.* — On donne ce nom à une substance de saveur fortement sucrée (presque autant que le sucre), trouvée dans la manne de Turquie (*trehala*). Cette substance cristallise nettement en prismes octaèdres orthorhombiques (fig. 14).

Sur une lame de verre, il forme des lames carrées épaisses, à diagonale très-accusée.

Conservé dans un flacon mal fermé, il perd peu à peu 1 HO; à + 130°, il perd 2 HO; il devient liquide vers 200 degrés, suivant la rapidité du chauffage; au-dessus, il noircit, avec odeur de caramel et dégagement de gaz. Il brûle avec une flamme rougeâtre, laisse un résidu de charbon et pas de cendre.

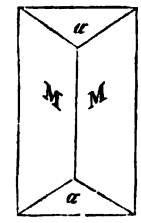

Fig. 14.

M . M = 111°31′ M . *a* = 115°47′ (calc. 115°59′) *a* . *a* = 63°59′

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXV, 222; L, 350.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIII, 232.

L'eau le dissout. L'acide sulfurique étendu ne le modifie qu'avec une extrême lenteur, même à 100 degrés. Son pouvoir rotatoire (le plus grand parmi les matières sucrées, 220 degrés ↗ quand il est anhydre, 199 degrés avec les 2HO) est réduit au quart, ce qui semble prouver la formation du glucose ordinaire. En même temps son inactivité sur le tartrate de cuivre et de potasse est remplacée par une activité des plus grandes. L'acide concentré le carbonise rapidement. L'acide chlorhydrique fumant produit le même effet avec lenteur. L'acide azotique ne donne pas d'acide mucique. La potasse en solution ne l'altère pas à 100 degrés. L'acétate tribasique de plomb le précipite.

L'alcool le dissout à peine, même bouillant. Les acides acétique, butyrique, benzoïque, stéarique, donnent des composés neutres, mais en petite quantité.

La levûre produit une fermentation extrêmement lente, irrégulière, incomplète ; après l'action de l'acide sulfurique étendu, la fermentation alcoolique a lieu immédiatement et en totalité.

On l'obtient en traitant la manne trehala par l'alcool et le noir ; trois ou quatre cristallisations le donnent pur (2).

Le trehalose semble un intermédiaire entre les sucres et les mannites (1).

L'hydrogène trouvé à l'analyse serait d'accord avec la formule $C^{12}H^{12}O^{13}$; il ne l'est pas avec la formule adoptée.

Le mycose a la formule du trehalose ; il en a toutes les propriétés, sauf une seule, le pouvoir rotatoire plus faible pour lui que pour le trehalose. Peut-être aussi une légère différence dans l'angle du prisme M.M = 111°.31′, trehalose ; 110°,6′ mycose. Une nouvelle étude est nécessaire.

183. Le mélitose est encore un isomère du glucose, $C^{12}H^{14}O^{14}$ (3).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LV, 269.

(2) Le tréhalose a-t-il bien la composition indiquée ? on a :

	$C^{12}H^{13}O^{13}$	Analyse.	$C^{12}H^{12}O^{13}$
Carbone.....	38.10	38.2	38.24
Hydrogène.....	6.87	6.6	6.38

(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVI, 66.

Il est solide, cristallisé en aiguilles microscopiques entrelacées; liquide à 100-130 degrés en perdant, d'abord à 100 degrés 2HO, puis à 130 degrés un troisième HO, ce qui le réduit à $C^{12}H^{11}O^{11}$, isomère du sucre de canne. Aussi ressemble-t-il au sucre d'orge. A une plus forte chaleur la couleur devient celle du caramel, etc. Même à 100 degrés, il exhale une odeur spéciale; l'eau le dissout et offre une saveur sucrée très-légère; elle ne devient pas sirupeuse et ressemble aux solutions de mannite. L'acide sulfurique étendu le modifie, car le pouvoir rotatoire $[\alpha]j = 102$ degrés ↗ est réduit à 63 degrés, environ et en quelques minutes. En même temps, d'inactif sur le tartrate CuO.KO, il devient très-actif. Le produit formé serait un mélange de glucose et d'*eucalyne*, destructible par les alcalis avec coloration brune. Le mélitose n'est pas lui-même altérable par les alcalis. L'acide chlorhydrique concentré le réduit à un produit noir insoluble ($C^{12}H^{6}O^{6}$?) L'acide azotique donne un sirop facilement décomposable, de l'acide mucique, de l'acide oxalique. L'acétate tribasique de plomb le précipite. La levûre le fait décomposer en alcool acide carbonique et *eucalyne*

$$C^{12}H^{14}O^{14} = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{6}H^{8}O^{8}}_{\text{Eucalyne.}}$$

Cette matière séchée à l'air, $C^{6}H^{7}O^{7}$ se réduit dans le vide à $C^{6}H^{6}O^{6}$. Elle a le pouvoir rotatoire $[\alpha]j = 65$ degrés ↗, ce qui la distingue du sorbose. Se colore à 110 degrés, devient noire, insoluble à 200 degrés, ou à 100 degrés en quelques heures, avec les acides sulfurique et chlorhydrique; est fortement colorée par la baryte. Réduit le tartrate CuO.KO. Ne fermente pas avec la levûre. Ne donne pas d'acide mucique avec l'acide azotique.

On prépare le mélitose en traitant la manne d'Australie (des eucalyptus) par l'eau et le noir animal; les cristaux, formés par évaporation spontanée, sont comprimés et soumis à des cristallisations successives.

184. Les matières sucrées n'existent pas uniquement dans les végétaux. On les trouve dans le règne animal.

L'*inosite* (on devrait dire *inose*) a été extraite du bouillon par Scheerer; c'est un glucose. $C^{12}H^{12}O^{12}(HO)^4$.

L'inose est solide, en cristaux qui rappellent ceux du gypse, le plus souvent groupés en choux-fleurs, et grands de 1 centimètre lorsqu'ils sont isolés. Ce sont des prismes de 138°,2 (Cloetta). Ils fondent à 220 degrés, et donnent, une masse de cristaux prismatiques, par refroidissement rapide, ou une masse cornée parfaitement amorphe, quand le refroidissement est lent. On ne peut les volatiliser; ils se boursouflent, dégagent des gaz inflammables et laissent un charbon facile à brûler. A 100 degrés, ou dans le vide, ils perdent 16,6 à 17 pour 100 d'eau (4HO = 16,67). Il faut 6,5 d'eau pour en dissoudre 1 d'inose (Cloetta). Les acides étendus ne l'altèrent pas, même à 100 degrés. L'acide sulfurique concentré le colore en brun. Les alcalis, potasse, baryte, ne le colorent même pas à l'ébullition. L'acide azotique donne des produits non désignés, parmi lesquels on ne trouve pas d'acide oxalique (?), mais un composé caractéristique. On évapore le liquide sur une lame de platine, on humecte avec un peu d'ammoniaque et de chlorure de calcium, puis on sèche de nouveau. On voit paraître une belle couleur rose, il suffit de 5 milligrammes (il faut une solution non moisie; la couleur serait brun violet très-intense). Le sulfate de cuivre, additionné de potasse, forme avec l'inose une liqueur bleue, dont l'ébullition n'opère pas la réduction. L'acétate neutre ne le précipite pas; mais l'acétate basique donne un précipité contenant $C^{12}H^{12}O^{12}(PbO)^5$. C'est un second caractère (1). L'inose ne fermente pas avec la levûre, mais avec du fromage altéré ou de la chair musculaire, il donne des acides lactique et butyrique. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Scheerer obtient l'inose en concentrant les eaux mères de la créatine; on ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter à peu près toute

(1) On ne doit presque jamais attribuer à la composition de ces précipités de plomb l'importance dont les idées admises l'entourent. La loi des poids égaux explique seule leur formation. Ici $C^{12}H^{12}O^{12}$ est combiné avec 1+2 poids égaux de PbO

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 180 \text{ qui} \times 3 = 540$$
$$5\,PbO = 111.5 \times 5 = 557.5$$

la baryte, ce qui met en liberté les acides gras unis à cette base; on les enlève par l'éther tant qu'il se colore. On ajoute alors de l'alcool, et l'on abandonne; peu à peu se forment les cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. On en trouve dans le tissu pulmonaire du bœuf (Cloetta), dans le cerveau du même animal (Muller).

185. Il existe un isomère du glucose remarquable par une complète insapidité. Il a été trouvé dans les urines diabétiques par Bouchardat père (1).

186. Le dambose a des propriétés plus rapprochées de celles du glucose.

Solide, cristallisable en prismes hexagonaux clinorhombiques; liquide à 230 degrés, non volatil, décomposable à une plus forte chaleur « comme les matières neutres ». Très-soluble dans l'eau, attaqué par Br, seulement à 180 degrés, par $PhCl^5$ vers 150 degrés. Soluble dans AzO^5HO, à l'ébullition donne de l'acide oxalhydrique et de l'acide oxalique. Soluble dans SO^3HO froid, donne un acide $(C^6H^6O^6)^3(SO^3)^4$, dont les sels de BaO et PbO ont la formule :

$$C^{18}H^{16}O^{16}(BaO)^2(SO^3)^4.$$

Celui de PbO traité par HS donne l'acide en un sirop épais, soluble dans l'eau, d'une acidité « moyenne », réduisant immédiatement le tartrate de cuivre et de potasse, tandis que le dambose ne le réduit pas. Exposé à l'air humide ou bouilli quelques instants, l'acide est décomposé, le dambose se sépare et la faculté réductrice disparaît.

La potasse n'a pas d'action à froid. Fondue avec le dambose elle donnerait :

1° A la température la plus basse, du lactate de potasse;

2° A la température supérieure, du carbonate et de l'alcool diénique (ou ordinaire). Cette indication de ma Théorie est d'une importance facile à comprendre.

Le dambose n'éprouve ni la fermentation alcoolique ni la fermen-

(1) *Comptes rendus*, VI, 337.

tation lactique. On l'obtient comme nous avons dit : on sépare C^2H^2I, on précipite par l'alcool à 95 c.; le précipité redissout dans très-peu d'eau bouillante, mêlé avec 100 volumes d'alcool, donne par refroidissement de très-beaux cristaux (1).

Ainsi les substances voisines du sucre, ou du glucose, par leur composition, leur saveur sucrée, d'autres propriétés plus ou moins nombreuses, celle de fermenter surtout, ne sont pas encore en grand nombre; peut-être en obtiendra-t-on de nouvelles ? C'est probable; pourtant les isomères ne peuvent pas être très-multipliés et il ne faut pas compter sur eux pour produire du glucose, et surtout du sucre.

La composition des substances dont il nous reste à parler n'est plus comprise dans la formule générate $C^m(HO)^r$. Elle en diffère peu, tantôt par un excès d'hydrogène, tantôt par un manque d'hydrogène, etc.

187. *Mannite*, — C'est la partie principale de la *manne*. Elle a pour formule $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Elle cristallisse en prismes orthorhombiques, très-fins, soyeux, en groupes radiés. Son pouvoir rotatoire est très-faible, fond de 160° à 165°, reste liquide jusqu'à 140 degrés par surfusion. Entre en vapeur aussitôt liquide, en ébullition vers 200 degrés, se colore un peu, en perdant 2HO, qui présentent une odeur caractéristique et donnant la mannitane $C^{12}H^{12}O^{10}$, peut supporter 250 degrés en tubes fermés sans que la décomposition soit plus profonde. Mais à une température plus élevée se détruit avec boursouflement, et laisse un résidu charbonneux très-notable. 100 parties d'eau en dissolvent 15,6 à + 18 degrés et 18,5 à + 23 degrés; quelquefois cette solubilité devient double par suite d'un changement moléculaire. La saveur est légèrement sucrée.

La potasse ou la baryte peuvent agir à 100 degrés pendant quelques heures sans produire aucune altération. La chaux se dissout dans une solution aqueuse concentrée : elle donne à l'ébullition un

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [5], II, 470.

précipité abondant qui se redissout lentement à froid. Au rouge elle donne les mêmes produits que le sucre, d'après Favre. Il doit se former des produits spéciaux (Maumené). L'acide sulfurique, même à 100°, la colore à peine, il s'y unit et forme un acide sulfomannitique, dont le sel de plomb a la composition : $C^{12}H^{16}O^{8}.(SO^{3})^{4}(PbO)^{8}$ à + 130 degrés. L'acide chlorhydrique donne de la *mannitane* en s'y unissant à équivalents égaux. Les acides organiques forment des composés analogues à ceux du glucose (149). L'iodure de phosphore exerce une action violente; produit beaucoup de matière charbonneuse, des traces de gaz inflammables, de l'iodure tricénique et un liquide distinct, à odeur d'acétone. Le chlorure de sodium donne un composé $C^{12}H^{14}O^{12}.NaCl$, d'après Riegel; d'autres chimistes n'ont pu l'obtenir.

L'acide azotique donne un composé *nitré :* la *nitromannite* $C^{12}H^{8}A^{6}O^{36} = C^{12}H^{8}(AzO^{4})^{6}O^{12}$, d'après Strecker. La potasse en sépare un alcali particulier et le sulfhydrate d'ammoniaque *en excès* régénérerait la mannite (Dessaignes). La première action doit donner, d'après ma Théorie, de la mannite tri-nitrée, ce qu'il serait bon d'examiner.

L'acétate de $(PbO)^{3}$ ne la précipite pas. Elle ne décompose pas le tartrate CuO.KO, mais réduit assez rapidement l'oxyde d'argent.

La levûre ne lui fait pas éprouver de fermentation alcoolique.

On prépare la mannite en traitant la manne par l'alcool bouillant et soumettant les cristaux à plusieurs cristallisations. Gerhardt conseillait de faire préalablement fermenter le glucose. J'ajoute le conseil de faire disparaître aussi la dextrine.

Citons encore parmi les matières de saveur sucrée, la mannitone (oxyde hexépique), isomère de la mannitane. Obtenue par Vignon en chauffant la mannite avec de l'eau à 280 degrés en vases fermés. Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]j = 25$ degrés, elle ne réduit pas le tartrate CuO.KO (1).

188. La dulcite est une substance douée de la saveur sucrée, mais à un degré faible; elle cristallise en prismes clinorhombiques

(1) *Comptes rendus*, LXVII, 820.

et est isomère de la mannite $C^{12}H^{14}O^{12}$; on les distingue; la dulcite offrant. Par la forme :

M. M	en avant	112°	M. $b\frac{1}{2}$	135°30′
M. h'	—	146°	P. $d\frac{1}{2}$	140°
M. $d\frac{1}{2}$	—	149°30′	P. $b\frac{1}{2}$	115°

Par le peu de solubilité de la dulcite dans l'alcool bouillant ou froid, 1 partie de dulcite exige 1360 d'alcool froid et 30 parties d'eau à + 16 degrés.

Par l'absence de pouvoir rotatoire dans la dulcite.

Elle a une densité de 1.466; devient liquide vers 184 degrés, sans perte de poids; forme une masse cristalline par refroidissement; distille avec décomposition partielle vers 275, sans laisser de charbon; brûle dans un foyer avec l'odeur du sucre. — Maintenue longtemps à + 200 degrés, elle donne une substance nouvelle, la dulcitane $C^{12}H^{12}O^{10}$ en perdant 2 HO.

Les acides peuvent former avec la dulcite des composés où existe la dulcitane :

Dulci-butyrique. . . .	$C^{12}H^{12}O^{10}.C^{8}H^{7}O^{3}$
Dulci-benzoïque.	— $C^{14}H^{5}O^{3}$, etc.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur la dulcite.

L'acide azotique produit comme toujours une oxydation plus ou moins vive. On a reconnu l'acide mucique, l'acide racémique, l'acide oxalique.

Mêlé d'acide sulfurique, elle fournit des produits, nitrés (AzO^{4}) explosifs (Eichler), nitriques (AzO^{5}) (Béchamp).

Le chlore, absorbé par la solution aqueuse, donne un acide dont le sel de baryte est neutre, mais dont l'analyse est encore à faire.

L'acide iodhydrique concentré agit comme sur la mannite; il donne de l'hexhydrobène iodé (iodure d'hexyle) $C^{12}H^{13}I$. La dulcite n'éprouve pas la fermentation alcoolique.

La dulcite a été extraite, par Laurent, d'une substance d'origine inconnue (venue de Madagascar). Elle est identique avec la *mélampyrite* et avec l'*évonymite* (du fusain).

On l'obtient du melampyrum, en faisant bouillir l'herbe dans l'eau (à l'époque des fleurs), ajoutant un lait de chaux, filtrant et faisant évaporer à un certain degré. Il convient alors de saturer par l'acide chlorhydrique en léger excès; en refroidissant, le liquide donne des cristaux, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau distillée.

Mais, avec de la craie et du fromage, elle donne de l'alcool, des acides lactique et butyrique, sans être entièrement transformée (1).

189. Une deuxième substance, la *bornéite* (on devrait dire : *heptélite*), a été trouvée dans le suc du caoutchouc de Bornéo. Elle a pour formule $C^{14}H^{14}O^{12}$, et se présente en cristaux orthorhombiques quadrangulaires, terminés par un biseau, ou un pointement octaédrique, parfois en mâcles perpendiculaires d'une grande netteté, analogues à celles de l'harmotôme. Liquides à 175 degrés. Vapeurs à 205 avec une légère décomposition. Très-solubles dans l'eau. Solubles dans l'acide sulfurique froid. Le mélange d'acides azotique et sulfurique donne un produit nitré insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, cristallisé fusible à + 35 degrés, détonant fortement par le choc. Donne, par l'acide iodhydrique à 120 degrés, etc., un corps analogue au dambose, le *bornéose* $C^{12}H^{12}O^{12}$ dénué de tout pouvoir rotatoire (2).

190. Le gland de chêne a offert une matière sucrée de la formule $C^{12}H^{12}O^{10}$. On peut la considérer comme de la mannite déshydratée $C^{12}H^{14}O^{12} - 2\,HO$. On peut l'unir avec la baryte, qui donne $C^{12}H^{12}O^{10}.BaO(HO)^2$. — Dessaignes a établi par ces analyses l'*espèce* qui est spéciale. Braconnot, qui a découvert ce corps, l'avait confondu avec le lactose (3). On pourrait le nommer *hexajose*.

191. Nous devons citer maintenant encore deux matières dont

(1) *Comptes rendus*, XXX, 41 et 339; XXXI, 625; LI, 137; *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIV, 77.
(2) *Comptes rendus*, LXXIII, 426.
(3) *Comptes rendus*, XXXIII, 308.

la saveur est sucrée, dont les propriétés, un peu différentes de celles des sucres, auraient peu d'intérêt si, comme l'heptélite, elles n'étaient volatiles et ne donnaient, par décomposition, des dérivés isomériques entre eux et avec le glucose.

La première a été nommée *dambonite* par A. Girard, qui les a découvertes toutes les trois; solide, cristalline en aiguilles fines, brillantes, prismes hexagonaux, orthorhombiques, *p g h' e'*. Liquide à 190 degrés, vapeur à 200-240 degrés sans décomposition, forme un hydrate $C^8H^8O^6(HO)^3$ en cristaux clinorhombiques très-surbaissés, perdant leur eau (20.61 pour 100) à 100 degrés. Inaltérable par l'acide sulfurique étendu ou concentré, mais froid; en chauffant, carbonisation. L'acide azotique donne :

$$3\,AzO^5.HO + 2\,C^8H^8O^6$$
$$= \underbrace{C^{12}H^{10}O^{16}}_{\text{Acide oxalhydrique.}} + \underbrace{C^2O^3(HO)^3}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}} + 4\,HO + 3\,Az$$

La potasse concentrée n'a pas d'action; elle la rend seulement insoluble; les deux liqueurs se prennent en masse. Les eaux de CaO et BaO ne donnent pas de précipité. L'acétate de plomb non plus. Le tartrate de CuO et KO n'a pas d'action, même après ébullition avec SO^3HO étendu.

La dambonite n'éprouve aucune fermentation alcoolique, ni lactique. L'iodure de potassium s'y combine et donne de beaux cristaux $(C^8H^8O^6)^2IK$. L'action la plus caractéristique est celle de l'acide iodhydrique fumant; à 100 degrés en tubes fermés, une demi-heure suffit pour produire :

$$C^8H^8O^6 + IH = C^2H^3I + C^6H^6O^6,$$

de l'éther iodométhylique et un isomère du glucose, $C^6H^6O^6$, le *dambose*. On peut donc envisager la dambonite comme isomère du lactate méthylique

$$C^8H^8O^6 = C^6H^5O^5.C^2H^3O.$$

La préparation de la dambonite est très-simple. On exprime le

suc contenu dans les cavités du caoutchouc du Gabon (nommé *n'dambo* par les indigènes), et produit par des lianes du genre *Urceola*. C'est, après évaporation, une masse cristalline qu'une dissolution dans l'alcool donne en cristaux purs.

192. C'est de Madagascar que provient la troisième matière sucrée volatile, la *matezite* (du nom indigène *Mateza roritina*).

La matezite est blanche, cristallisable, fusible à 181 degrés, vitreuse après refroidissement. De 200 à 210 degrés elle se sublime lentement en gouttelettes.

Son pouvoir rotatoire est, pour la raie D, 79 degrés ↗.

Ses autres propriétés sont celles de la dambonite.

L'acide iodhydrique fumant la transforme en monhydrobène iodé (iodure de méthyle) et matézose (l'auteur dit matezo-dambose, c'est un peu long), fusible à 235 degrés.

$$C^{20}H^{20}O^{18} + IH = C^2H^3I + C^{18}H^{18}O^{18}.$$

On la trouve dans le jus exprimé du caoutchouc de Madagascar (1). Tandis que les damboses n'ont plus de pouvoir rotatoire, le matezose conserve un pouvoir dextrogyre de 6 degrés ↗.

Il est à remarquer que ces trois corps, trouvés tous trois dans les caoutchoucs, forment une série $(C^6H^6O^6)^n.C^2H^2$ dont on connaît les trois premiers termes :

		Point de fusion.	Pouvoir rotatoire.
Dambonite.....	$C^8H^8O^6$	205°	0°
Bornesite.....	$C^{14}H^{14}O^{12}$	200°	32° ↗
Matezite.....	$C^{20}H^{20}O^{18}$	181°	79° ↗

		Point de fusion.	Pouvoir rotatoire.
Dambose.....	$C^6H^6O^6$	212°	0°
Borneose.....	$C^{12}H^{12}O^{12}$	220°	0°
Matezose.....	$C^{18}H^{18}O^{18}$	235°	6° ↗
Le sucre de canne ayant.....			66°40 ↗

193. Les sucres optiquement *neutres* appartiennent au genre *sucre* et au genre *glucose*.

(1) *Comptes rendus*, LXXVII, 995.

Parmi les *sucres* neutres, on doit ranger :

1° Le sucre neutre paraît avoir été obtenu par Jodin en abandonnant à elles-mêmes, à l'air, des solutions aqueuses renfermant un peu de phosphate de soude et de sulfate d'ammoniaque. Ces solutions offrent parfois les manifestations d'une fermentation alcoolique, à la suite de laquelle le sucre est devenu inactif en grande partie. Ce sucre ne réduit pas le tartrate CuO.KO, mais il aurait la propriété de devenir deux fois et demie plus actif que le sucre après l'action des acides, et de donner alors avec la chaux plusieurs produits tous lévogyres.

2° Celui du sorgho. Barreswil a soupçonné l'existence de ce sucre d'après la supériorité du rendement de la fermentation, sur l'indication du saccharimètre, tant que le sorgho n'est pas mûr, tant que sur sa tige, encore verte, la graine noirâtre n'est pas encore dure. On n'a pas jusqu'ici vérifié ce soupçon (1).

3° Je passe sous silence un prétendu *zéroteutlose* (!!) de Michaëlis. Des betteraves difficiles à travailler, devenues acides et dont le sucre marchait *vers* zéro; telle est la base sur laquelle ce chimiste a cru se fonder pour admettre un sucre neutre (τεῦτλον, racine à sucre) (2).

194. Parmi les glucoses neutres il faut compter :

1° Celui du miel isolé par Maumené (130). Comme nous l'avons vu, ce glucose peut être dédoublé par les alcalis, la chaux entre autres, en glucose véritable dextrogyre et en chylariose lévogyre, dont les équivalents sont loin d'être égaux. La neutralité optique n'est pas là une compensation de deux pouvoirs égaux, mais de signe contraire; elle est le signe d'un état moléculaire que les alcalis peuvent bouleverser en séparant deux corps dont le pouvoir rotatoire prend naissance au moment de cette séparation.

2° Celui qu'on obtient par le dédoublement de la quercitrine :

$$\underbrace{C^{36}H^{20}O^{21}}_{\text{Quercitrine.}} + 5\,HO = \underbrace{C^{24}H^{10}O^{11}}_{\text{Quercitine.}} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}.(HO)^{5}}_{\text{Glucose (?) neutre.}}$$

(1) *Journ. de pharm.* [3], XXXIII, 287.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XXXV, 157.

Rigaud, qui a fait cette observation, admet la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ $(HO)^3$. Sa saveur est plus douce que celle du glucose. Il réduit facilement le tartrate CuO.KO. On n'a pas essayé la fermentation (1).

3° Celui des urines diabétiques, trouvé par Burrasi. Précipitable par l'acétate basique de plomb, quatre fois plus réducteur du tartrate CuO.KO que le glucose ordinaire (?) (2).

4° Enfin un produit trouvé dans l'urine diabétique par David et considéré comme nouveau. Ce produit ne réduit pas la liqueur tartroalcaline de cuivre, immédiatement; il faut une longue ébullition. Alors il précipite ce qui correspond à 10 ou 12 grammes par litre. Pourtant il ne donne aucune trace de déviation polarimétrique. On peut l'isoler en précipitant par l'acétate de plomb basique, en excès, filtrant, ajoutant de l'ammoniaque, séparant le nouveau précipité qui ne contient pas de glucose, et abandonnant la liqueur. En vingt-quatre heures elle donne un dépôt contenant le glucose *neutre*. On le sépare au moyen de SO^3, BaO (3).

195. Nous avons vu (116), en parlant des efforts tentés pour reproduire synthétiquement le sucre normal combien nous sommes encore loin de pouvoir espérer le succès. Mais avant de terminer l'étude des matières sucrées je dois signaler les expériences récentes de Petit relatives à la production du sucre dans les végétaux.

Ces expériences nouvelles s'accordent avec d'autres, du même chimiste, déjà anciennes, sur le même sujet, et confirment l'opinion émise par lui, que dans un melon cueilli avant sa maturité, par exemple, et ne communiquant plus avec les feuilles, il y a transformation des sucres invertis en sucre de canne. A deux jours d'intervalle on voit la déviation polarimétrique passer de gauche à droite (4).

Ces expériences sont analogues à celles d'un autre chimiste qui a étudié les topinambours (5).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLII, 244.
(2) *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 36.
(3) *Journ. de pharm.* [4], XXII, 363.
(4) *Journ. de pharm.* [4], XXI, 373
(5) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLII, 112.

Je dois déclarer ne partager aucunement les vues de ces auteurs sur le retour du sucre inverti à l'état de sucre normal, même dans un végétal. Tout porte à considérer ce retour comme impossible; mais il faut toutefois ne pas rejeter absolument l'opinion de chimistes distingués, et si les expériences de Petit sont exactes, nous serions peut-être bientôt sur la voie d'une connaissance exacte de la relation entre les sucres, et, ce qui n'est pas moins remarquable, d'une méthode pour produire artificiellement le sucre normal. Il y a là un objet digne de toute l'attention de mes lecteurs.

CHAPITRE IV

FERMENTATION DES SUCRES

196. Pour bien comprendre les faits relatifs à cette grande opération, nous devons, avant tout, chercher à nous rendre compte de la fermentation alcoolique dans les conditions les plus simples. Nous avons déjà vu comment le sucre est la substance d'où provient l'alcool (§ 110); mais il est nécessaire d'examiner maintenant sous quelle influence il se décompose dans la fermentation, quelle est la vraie nature du ferment, de quelle manière il agit sur le sucre, etc. Nous en déduirons un aperçu général sur les autres fermentations, et nous pourrons alors connaître, avec beaucoup d'exactitude, ce qui se passe dans la fermentation vineuse proprement dite, ou la fabrication du vin dont le sucre est la base.

Examinons donc ce que la science a pu saisir, jusqu'à présent, dans ce mystérieux phénomène de la fermentation alcoolique, la mieux connue et la plus importante.

THÉORIE DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE

197. Si la pratique de la fermentation du jus de raisin est plus ancienne que le déluge, Noé, son premier auteur, a su la faire par la grâce de Dieu, mais sans y rien entendre. Ses successeurs ont fait du vin, et parfois du meilleur, jusqu'à la fin du dernier siècle, tout en restant dans la même ignorance. A cette époque, notre illustre Lavoisier, l'immortel créateur de la chimie moderne, a tracé de sa main puissante les fondements de la théorie. Ses disciples ont perfectionné son ouvrage, et aujourd'hui l'édifice est assez complet

déjà pour qu'il ne reste presque plus d'excuse à celui qui perd son raisin ou son sucre.

198. Le sucre est la matière dont la fermentation produit le changement en *alcool* (principe du vin), et c'est aussi le sucre qui fournit le gaz carbonique si abondamment développé pendant toute la durée de la fermentation. Lavoisier a trouvé que le poids du sucre représente, *à peu près* exactement, la somme du poids de l'alcool et du poids de l'acide carbonique (1). Ainsi, sur 104 kilogr. de *sucre*, extrait du raisin, pur et bien sec, 100 kilogr. donneraient $51^{kil},11$ d'alcool absolu pur et $48^{kil},89$ de gaz acide carbonique :

	51.11	alcool.
	48.89	acide carbonique.
Sucre....	100.00	

Ces $51^{kil},11$ d'alcool représentent $64^{lit},29$ à la température moyenne de + 15 degrés, et cette quantité d'alcool est suffisante pour faire $642^{lit},9$ de bon vin (à 10 centièmes). D'un autre côté, les $48^{kil},89$ d'acide carbonique ne présentent pas moins de 26 000 litres de gaz sec, à la même température de + 15 degrés (et à la pression ordinaire de l'air, $0^{m},760$).

199. Cette décomposition du sucre, cette fermentation alcoolique, assez simple en elle-même, est produite par un agent dont l'influence est encore mystérieuse. Jamais le sucre ne l'éprouve seul, ou en dissolution dans l'eau pure. En vain abandonne-t-on à elles-mêmes les liqueurs sucrées, formées avec les proportions les plus diverses d'eau et de sucre, à la température la plus convenable (de + 25 à + 30 degrés), jamais le sucre de raisin ne développe d'alcool et d'acide carbonique.

200. Il faut, pour obtenir la fermentation, donner à l'eau sucrée, suivant les uns, deux nouvelles matières : l'une très-différente du sucre par l'*azote* dont elle renferme 1/6 de son poids (albumine, ou, en général, une substance protéique) ; l'autre moins éloignée de

(1) *Éléments de chimie*, I, 150.

la nature du sucre, ne contenant pas d'azote, et très-analogue à l'amidon ou à la dextrine. Ces deux matières se trouvent toutes deux dans l'état le plus propice, au nombre des éléments du jus de presque tous les végétaux sucrés. Si le sucre les accompagne, on peut être assuré que le jus, obtenu par expression, ne tardera pas à fermenter, en le maintenant à la température convenable. Suivant d'autres, il faut ajouter quelques germes d'un être microscopique, globulaire, dont la vie développerait la fermentation du sucre, et ferait naître une multitude d'êtres semblables destinés à continuer et achever cette transformation. C'est l'ensemble de ces petits êtres qui constitue le ferment alcoolique. Dans la première hypothèse, les deux matières s'organisent pour former les globules; dans la seconde, les globules sont formés à l'avance et en développent de nouveaux qui se nourrissent des deux matières citées d'abord.

201. Comment les deux matières agissent-elles?

D'après feu Thénard, elles sont d'abord solubles toutes deux. En effet, on peut filtrer, sur les meilleurs papiers et à plusieurs reprises, un jus sucré, par exemple du jus de betterave, et bientôt ce jus commence à fermenter (1). Le travail s'annonce par un trouble général du liquide, *après* lequel on voit commencer le dégagement du gaz carbonique, et l'on sent l'odeur vineuse de l'alcool. Ce trouble résulte de la production du *ferment*, c'esl-à-dire de l'être organisé, *vivant*, engendré par les deux matières dont il s'agit. Le microscope et l'analyse chimique en donnent la preuve.

202. Le microscope fait voir tous les phénomènes intestins de la liqueur en fermentation : il suffit d'enfermer quelques gouttes de cette liqueur entre deux lames de verre très-minces, dont on ferme le contour avec une bande de papier, et de la gomme laque, pour éviter l'évaporation. Lorsque le trouble commence, on voit paraître « une infinité de petits corps allongés et de petits points noirs iso- » lés, ou réunis en séries linéaires, tous ces objets ayant au plus un » diamètre de 1/800 de millimètre. Au bout d'un temps variable,

(1) *Annales de chimie*, XLVI, 294.

» quelquefois plusieurs heures, d'autres fois un ou plusieurs jours, » on voit apparaître des globules, d'abord très-pâles, à cercle ter- » minal peu prononcé, à centre incolore, unis, isolés ou réunis en » petits amas ou chapelets : ce sont les *globules du ferment ;* ils » apparaissent de suite avec leurs différents diamètres ordinaires, » et avant que le liquide n'ait donné lieu à des signes visibles de » fermentation, c'est-à-dire à un dégagement de gaz (1). »

203. Suivant Mitscherlich, les choses se passent un peu différemment quand on examine le développement des globules dans une infusion d'orge germée, récente, où l'on délaye un peu de levûre de bière.

On place une goutte de cette liqueur entre deux plaques de verre minces, et l'on amène, sous le centre des fils croisés d'un micro-

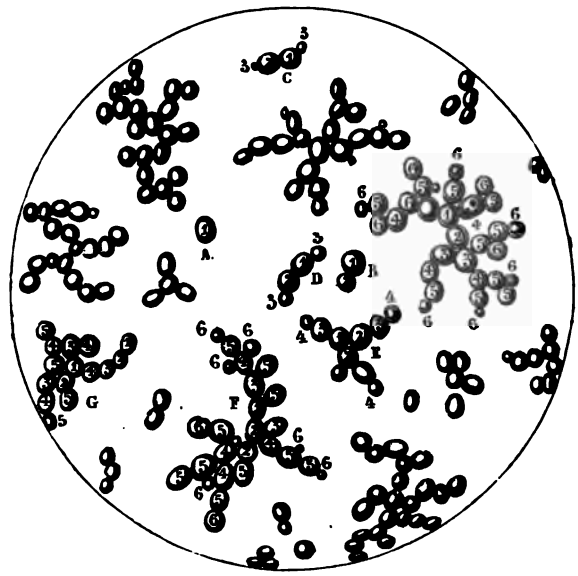

Fig. 15. — Levûre de bière.

mètre, un globule isolé, dont on puisse suivre le développement. Pendant les deux premières heures d'observation, ce globule (1, fig. 15) ne présente rien de particulier; mais alors il se forme

(1) Quevenne, *Journ. de pharm.* [2], XXIV, 344.

à sa surface un renflement, comme une hernie : c'est un nouveau globule qui augmente peu à peu, pendant six heures, jusqu'au point d'atteindre les dimensions du globule primitif (2, B). Bientôt deux nouveaux renflements se produisent (3, C), l'un sur le premier globule, l'autre sur le second; puis, un peu plus tard, il s'en développe encore sur tous les globules formés, lorsqu'ils sont arrivés à la même grosseur (4, D). — Au bout de trois jours, il existe trente globules autour du globule primitif (2, 3, 4, 5, 6 — H). Il peut s'en former même encore un le quatrième jour; mais il est rare qu'on en voie davantage. Il ne s'en produit plus quand toute la matière azotée a été employée.

Tous ces globules, dont l'âge est représenté par des chiffres dans les diverses parties de la figure, sont exactement accolés les uns aux autres, mais ils ne paraissent pas avoir entre eux de communication.

La formation de ces globules est une *organisation :* elle explique très-clairement pourquoi, dans les brasseries, on retire, à la fin de l'opération, une quantité de levûre sept à huit fois plus grande que celle employée pour commencer la fermentation.

La production de levûre pendant la fermentation varie avec la nature du milieu.

Dans la fermentation de la bière, on admet la production de :

14 à 15 de levûre pour 100 de sucre fermenté.

Dans les laboratoires on a trouvé tantôt une production, tantôt une diminution; en employant :

2.16,	on a retrouvé	2.58,	soit	0.42	en plus.	
4.33	—	4.78	—	0.45	—	
8.66	—	8.51	—	0.15	en moins.	
17.32	—	14.02	—	3.30	—	(1).

204. Les observations de Quevenne et celles de Mitscherlich s'accordent bien, toutes, malgré de très-légères différences, pour montrer que les globules de ferment sont organisés.

(1) Duclaux, thèse, 1865.

205. J'ai observé très-soigneusement la levûre *inférieure* dans le vin de Champagne. Elle est d'une uniformité frappante; en voici le dessin (fig. 16); le grand axe des plus gros globules est, à très-peu près, de 1/182 de millimètre; le petit axe des moins gros est sensiblement moitié moindre, 1/367 de millimètre. En général, ces globules sont un peu moins rapprochés de la forme sphérique que ceux de la levûre de bière (1).

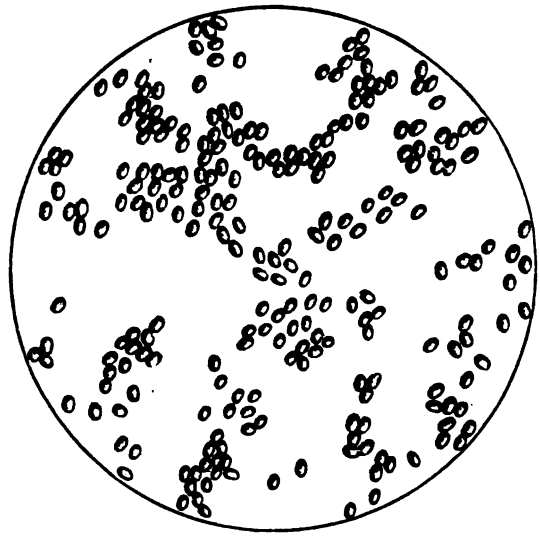

FIG. 16. — Levûre du vin de Champagne. (Grossissement de 400 diamètres.)

D'après Dispan, le ferment existe dans le verjus le plus vert (2). Après avoir laissé déposer le sédiment du moût, on le lave, tant qu'il est acide, et si on l'introduit dans de l'eau sucrée pure, la fermentation a lieu parfaitement.

Voyons maintenant quelle est la nature des globules.

206. Lavoisier avait déjà reconnu la présence de l'azote parmi les corps simples dont ils sont formés (3). Feu Thénard évalua cet

(1) *Comptes rendus*, LVIII, 217.
(2) *Ann. de chim.*, LVI, 297.
(3) *Éléments de chimie*, I, 150.

azote à près de 5 pour 100 du poids des globules (1); Dumas a donné l'analyse suivante (2) :

COMPOSITION DE LA LEVURE.

	Expérience.	Calcul.	
Carbone.....	50.6	50.26.....	C^{48}
Hydrogène.....	7.3	7.16.....	H^{41}
Azote.....	15.0	14.66.....	Az^{6}
Oxygène..... Soufre..... Phosphore.....	27.1	27.92	O^{20}
	100.0	100.00	

D'autres chimistes ont obtenu les résultats suivants :

	MARCET (3).	MITSCHERLICH (4).	MULDER moyenne (5).	SCHLOSSBERGER (6).	WAGNER (7).
C.....	30.5	47.0	51.11	50.05	44.37
H.....	4.5	6.6	7.155	6.52	6.04
Az.....	7.6	10.0	11.08	11.84	9.20
O.....	»	»	30.66	32.59	»
S.....	»	0.6	»	»	»
	Les cendres sont-elles déduites ?	Cendres non déduites.	Cendres déduites.	Cendres déduites.	Cendres non déduites.

Si l'on ramène ces analyses au nombre 50.6 trouvé par Dumas, pour le carbone, on a :

(1) *Ann. de chim.* [1], XLVI, 294. — Il existe probablement une erreur d'impression sur le chiffre du chlorhydrate d'ammoniaque obtenu.
(2) *Traité de chimie*, VI, 316.
(3) *Traité de chimie* de Berzelius.
(4) *Lehrb. der Chemie*, 4e édit., p. 370.
(5) Rapport de Berzelius, 1846, p. 420.
(6) *Id.*, p. 340.
(7) *Journ. f. prakt. Chem.*, XLV, 241.

	DUMAS.	MARCET.	MITSCHERLICH.	MULDER.	SCHLOSSBERGER.	WAGNER.
C. . .	50.6	50.6	50.6	50.6	50.6	50.6
H. . .	7.3	7.4	7.1	7.08	6 6	6.9
Az. . .	15.0	12.6	10.76	11.0	11.98	10.5

On voit combien les résultats se rapprochent pour l'hydrogène : les différences en azote sont très-grandes, mais elles sont expliquées dans ce qui suit.

207. Le globule de ferment se compose d'une enveloppe solide, et d'une partie centrale liquide contenue dans l'enveloppe. On peut séparer les deux parties, presque absolument, en lavant les globules avec de l'eau tiède, ou avec de l'eau très-sucrée, qui produisent l'osmose complète du liquide intérieur (1). On y parvient encore en laissant fermenter l'eau sucrée, et la renouvelant, jusqu'à ce que les globules ne puissent plus en déterminer la fermentation (2). Enfin, on arrive au même résultat par l'action chimique de la potasse caustique : une dissolution bouillante de cet alcali à 16 degrés densimétriques (ou D = 1160) déchire les globules, ou gonfle fortement leur enveloppe, et la change en une gelée demi-transparente, mais toujours insoluble, en partie comme le tissu cellulaire de la mousse d'Islande (*Spherococcus crispus*).

Mulder a fait l'analyse de la partie insoluble et a trouvé :

	ENVELOPPE DES GLOBULES				
	pas tout à fait pure.	pure.	traitée par le chlore.	CALCUL.	
Carbone. . . .	44.65	»	44.54	44.44	C^{12}
Hydrogène . .	6.39	6.11	6.41	6.18	H^{10}
Oxygène. . . .	48.97	»	49.05	49.38	O^{10}
	100.01		100.00	100.00	

(1) Cagniard-Latour, *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVIII, 209. — Quevenne, *Journ. de pharm.* [2], XXIV, 265. — Mulder, rapport de Berzelius, 1846, p. 420.

(2) Thénard, *Ann. de chim.*, XLVI, 294. — Quevenne, *Journ. de pharm.* [2], XXIV, 263.

208. Schlossberger a donné les résultats de l'action d'une très-faible solution de potasse : la levûre est dissoute en partie ; on filtre, on neutralise par un acide ; il se forme un précipité de la matière azotée blanche, exempte de cendres, dont voici l'analyse (moyenne de 2) :

Carbone	55.5
Hydrogène	7.5
Azote	13.9
Soufre	0.0
Oxygène (différence)	23.1
	100.0

L'action de la potasse laissait un résidu insoluble ; épuisé par l'acide acétique et ensuite par l'eau, ce résidu donne à l'analyse :

Carbone	44.9
Hydrogène	6.7
Azote	0.5
Oxygène	47.9
	100.0

déduction faite de 1.00 de cendre.

Ce résultat se rapproche beaucoup de ceux de Mulder.

Nous devons faire observer que cette composition est celle de la cellulose, et pourtant, la matière dont il s'agit ne peut pas être envisagée comme la cellulose proprement dite, puisqu'elle est d'abord entièrement soluble.

Bouillie avec de l'acide sulfurique étendu, elle devient facilement sucre fermentescible. — Elle est insoluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal (1), et ces deux caractères ne sont pas ceux de la cellulose.

C'est un point de la plus haute importance. Berzelius a cru devoir lui donner un nom particulier, celui d'*amylon* (2).

(1) Liebig, *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIII, 20.

(2) *Rapport annuel*, 1846, p. 421. — L'amylon diffère notablement de la cellulose. Il se dissout à froid dans la potasse très-concentrée ; ne donne pas de xyloïdine avec l'acide azotique ; se convertit par les acides étendus en acides *ulmiques* (Mulder).

209. Si l'on traite d'autre part le ferment entier par l'acide acétique; la matière azotée intérieure est aspirée, microsmosée, par l'acide, au travers de son enveloppe, et dissoute : en ajoutant du carbonate d'ammoniaque, sans neutraliser complétement, on la précipite exempte de sels minéraux, et l'on peut l'analyser. Mulder a obtenu :

	PROTÉINE.		CALCUL.			
	Partie liquide azotée des globules du ferment.	Moyenne des analyses de MM. Dumas et Cahours.				
Carbone	54.35	54.36	C^{18}	54.44	C^{18}	54.54
Hydrogène	7.04	7.10	H^{37}	6.99	H^{36}	6.82
Azote	16.03	15.94	Az^{6}	15.89	Az^{6}	15.92
Oxygène	22.33	22.60	O^{15}	22.68	O^{15}	22.72
Soufre et phosphore	0.25	»		»		»
	100.00	100.00		100.00		100.00

Ainsi la matière azotée du ferment est de la *protéine*, c'est-à-dire entièrement semblable, sinon identique, avec la partie essentielle du blanc d'œuf ou l'*albumine*.

210. En résumé, les globules seraient formés d'une enveloppe d'amylon semblable, par sa nature, à l'amidon ou au sucre, et d'un liquide intérieur, protéique, très-analogue, au moins, à l'albumine du blanc d'œuf. La proportion relative de ces deux substances varie, et c'est de là que viennent les différences de composition trouvées par l'analyse.

Quelle est la proportion relative de la matière protéique de la cellulose et de l'amylon?

A côté des résultats de Thomson et Payen, nous pourrions placer ceux de deux autres chimistes qui ont trouvé à peu près 60 de matière protéique et 40 d'amylon ou substance cellulosique.

Il y a peu de concordance dans ces résultats.

211. Thomson a donné une analyse d'ensemble pour une levûre de bière. Voici les résultats :

		Dans 1 livre anglaise (5760 grains).	Dans 1000 parties.
Eau		5474	950.348
Matière organique		262	45.486
Matières minérales.	Phosphates alcalins	8.30	
	Phosphates de chaux et magnésie.	14.55	2.527
	Carbonate de chaux		
	Acide silicique	1.15	0.199
		5760.00	100.000

Payen a trouvé de son côté (1) :

Protéine	62.73
Amylon	29.37
Matières grasses	2.10
Matières minérales	5.80
	100.00

212. La composition de la levûre n'est pas aussi simple que le feraient croire ces analyses. Schutzenberger en a fait récemment l'étude (2), et a trouvé que l'amylon, ou mieux le résidu insoluble après ébullition et de nombreux lavages à l'eau chaude, résidu épuisé, présente un poids constant à bien peu près, et qui ne dépasse pas 20 à 21.4 pour 100 de la levûre; séché à 100 degrés, ce poids se réduit à 12.5 ou 13 grammes. La partie soluble pèse 17 à 18 grammes, quand on fait d'abord *digérer* la levûre dans l'eau tiède (35 à 40 degrés), sans sucre ni oxygène; en d'autres termes, il suffit de conserver la levûre humide dans de l'eau douce, pour convertir progressivement ses principes insolubles en produits solubles. Ce n'est pas une putréfaction, c'est une action physiologique; ce n'est pas un acte après la mort, c'est un acte pendant la vie.

De l'acide carbonique se dégage lentement et régulièrement pendant cette transformation, et il se forme en même temps de l'alcool — ce qui avait déjà été reconnu (3).

La partie soluble renferme :

1° Une quantité notable de phosphates, qui passent en dissolution à mesure de la transformation des parties insolubles.

(1) *Mémoire des savants étrangers*, IX, 32.
(2) *Bull. de Société chimique*, XXI, 204.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LVIII, 323.

2° Une proportion assez forte d'une gomme (arabine) insoluble dans l'alcool, précipitable par l'acétate basique de plomb, par l'acétate de cuivre dans l'alcool, composable avec la chaux et la baryte, cette dernière dans un état où l'acide carbonique ne peut l'enlever; transformable par l'acide azotique en un mélange d'acide mucique et oxalique; par l'acide sulfurique en un glucose réduisant le tartrate alcalin; donnant enfin à l'analyse :

		$C^{12}H^{10}O^{10}$
Carbone.....	42.67	44.4
Hydrogène.....	6.38	6.17

3° De la leucine, $C^{12}H^{13}AzO^4$, en dose assez élevée. — Trouvée par Miller et Hesne dans la levûre putréfiée, elle avait paru produite par la putréfaction, mais elle est antérieure. *Elle renferme du soufre.* Cristallisée dans l'alcool, elle offre de minces feuillets nacrés, fusibles et volatils, qui donnent à l'analyse :

		Leucine.
Carbone (moyenne de 3).....	53.56	54.9
Hydrogène (moyenne de 3)....	9.57	9.9
Soufre.....	2.93	0.0

On a essayé d'enlever le soufre par le plombite de potasse; mais on l'a seulement réduit de 2.93 à 2.14. — Par chauffage avec ce plombite, ou avec l'azotate d'argent ammoniacal, en tubes fermés à + 150 degrés pendant douze heures, on n'est pas parvenu à l'enlever en totalité. Cependant ce soufre paraît accidentel, car dans les eaux mères bouillies avec de l'acétate de cuivre, on arrive à une leucine presque pure.

4° De la tyrosine en quantité moindre, $C^{18}H^{11}AzO^6$.

5° De la carnine, $C^{14}H^8Az^4O^4$, cristallisée.

6° De la xanthine, $C^{10}H^4Az^4O^4$.

7° De la guanine, $C^{10}H^5Az^5O^2$.

8° De la sarcine, $C^{10}H^4Az^4O^2$.

9° Un sirop incristallisable, azoté, de saveur sucrée, dont il reste à faire l'étude.

Le poids des cendres de la levûre est extrêmement variable. Voici le tableau :

	Levûre supérieure.	Levûre inférieure.
Wagner	2.5	5.3
Schlossberger	2.5	»
Buff	8.9	»
Mitscherlich	7.7	7.5
Thomson	2.53	»
Payen	5.80	»

D'après Mitscherlich, le poids est le même, à bien peu près, dans la levûre supérieure et dans l'inférieure; il serait double, dans cette dernière, d'après Wagner.

La composition de ces cendres a été trouvée :

	MITSCHERLICH.		BUFF.
	Levûre supérieure.	Levûre inférieure.	Levûre supérieure (bière blanche).
Acide phosphorique	53.9	59.4	54.7
Acide chlorhydrique	0	0	0.1
Acide silicique	traces.	0	0
Potasse	39.8	28.3	35.2
Soude	0	0	0.5
Magnésie	6	8.1	4.1
Chaux	1	4.3	4.5
Oxyde de fer	0	0	0.6
	100.7	100.1	99.7

Les analyses de Mitscherlich peuvent être traduites :

	Levûre supérieure.		Levûre inférieure.
Phosphate de potasse $(PhO^5)^2(KO)^3$	81.6	$PhO^5.KO$	67.8
Phosphate de magnésie $PhO^5(MgO)^2$	16.8		22.6
Phosphate de chaux $PhO^5(CaO)^2$	2.3		9.7
	100.7		100.1

Cette composition, en phosphates seuls, a un intérêt sur lequel nous reviendrons.

213. La structure et la composition des globules étant connues, pouvons-nous maintenant expliquer leur action sur le sucre?

Il n'est pas facile de répondre à cette question, et, malgré les efforts de beaucoup de chimistes, nous devons encore aujourd'hui

répéter les paroles de Lavoisier. « Cette opération est une des plus « frappantes et des plus extraordinaires de toutes celles que la chimie « nous présente (1). » On peut dire de plus, sans hésiter, que toutes les théories mises en avant par les hommes les plus distingués ne paraissent aucunement satisfaisantes. Examinons d'abord, avec le plus grand soin, toutes les circonstances de la fermentation.

214. 1° Le sucre est-il converti tout entier en alcool et acide carbonique?

Lorsqu'on prend du sucre de raisin pur, ou tout simplement du jus de raisin, la décomposition du sucre de ce jus paraît se compléter lorsque le ferment est en proportion convenable; tout le sucre se change presque uniquement en alcool et acide carbonique. — Prend-on du sucre ordinaire au lieu de sucre de raisin? on observe d'abord une modification préliminaire : le sucre est *inverti* et devient *sucre de raisin* avant de fermenter. Pour en avoir la preuve, il suffit de faire passer la dissolution de sucre plusieurs fois de suite sur un filtre contenant de la levûre fraîche; on arrive bientôt, en observant le sucre dans les saccharimètres optiques, à son changement complet en sucre de raisin, sans qu'il ait éprouvé la moindre fermentation alcoolique. — On peut aussi mettre la levûre dans l'eau sucrée jusqu'au moment où les premières bulles d'acide carbonique se dégagent : on filtre alors, et l'on ne trouve plus de sucre ordinaire dans le liquide, mais du *sucre de raisin* tout à fait pur. Ces faits, annoncés par Guyton de Morveau (2), ont été bien établis depuis (3). Ce changement est très-simple, du reste, car il suffit que le sucre ordinaire se combine avec un peu d'eau pour devenir du sucre de raisin, $C^{12}H^{11}O^{11} + HO = C^{12}H^{12}O^{12}$. (Voy. § 64.)

215. Après cette transformation, la fermentation a lieu, mais c'est le sucre de raisin qui la subit. Ce sucre se détruit-il en entier?

(1) *Éléments de chimie*, I, 140.
(2) *Ann. de chim.*, LXXX, 294.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXI, 169. — *Ann. de Poggendorff*, LII, p. 293.

Lavoisier nous l'assure très-catégoriquement pour le jus des raisins : « Le suc des raisins, dit-il, de doux et de sucré qu'il était, se » change dans cette opération en une liqueur vineuse, qui, lorsque » la fermentation est complète, *ne contient plus de sucre* (1). » Mais, lorsqu'on a mis, plus tard, du sucre ordinaire en fermentation, on a vu qu'une portion de ce corps résiste à l'action du ferment, et nous en trouvons d'ailleurs un exemple dans l'expérience citée par Lavoisier. Sur 100 livres de sucre, 4 n'ont pas fermenté. Feu Thénard a obtenu très-exactement le même résultat (2); parfois on a trouvé 5 ou même 6. Le résidu de 4 centièmes que le sucre abandonne est déliquescent, d'après le même chimiste. Mitscherlich avait cru donner l'explication de cet accident : malgré la ressemblance du *sucre ordinaire, modifié par la levûre avant la fermentation*, avec le sucre de raisin, le premier serait d'une espèce particulière (3). Ainsi la levûre et les acides ne modifieraient pas le sucre ordinaire absolument de la même façon. Cette hypothèse n'a pas été confirmée; le sucre ordinaire peut être modifié, par la levûre, ou les acides étendus, et dans les deux cas, il devient tout à fait identique avec le sucre de raisin.

216. Ce sucre de raisin est toujours complétement décomposé par la fermentation, et le sucre ordinaire l'est aussi parfaitement lorsqu'on l'expose, à la fois, à l'action du ferment et des acides; par exemple, lorsqu'on en ajoute à du moût de raisin : la totalité du sucre ne donne pas de l'alcool; il y a toujours 4 ou 4,5 centièmes qui produisent d'autres matières, comme cela s'est produit dans les expériences de Lavoisier et de feu Thénard.

217. Il faut cependant faire une réserve expresse à cet égard. Le moût de raisin ne produit pas toujours la totalité de l'alcool dont le sucre qu'il contient pourrait être la source. C'est un point de la plus haute importance, et je dois attirer l'attention la plus sérieuse de

(1) *Éléments de chimie*, I, 140.
(2) *Ann. de chim.*, XLVI, 316.
(3) *Rapport annuel* de Berzelius. 1843, 277.

mes lecteurs sur cette question. Plusieurs personnes m'ont depuis longtemps signalé cette circonstance très-peu rare pour les vins du Midi. J'ai eu dans les mains quelques échantillons de ces vins, où il reste beaucoup de sucre; mais on peut conserver les bouteilles demi-pleines, debout, sans altération pendant des mois, même des années.

Béchamp rapporte un fait de ce genre : du raisin employé pour faire du vin de Frontignan a fermenté régulièrement pendant quelques semaines, puis tout dégagement a cessé. Neuf ou dix mois après, le vin était exquis de saveur et d'arôme. Au bout de trois ans il contenait :

Alcool			140 grammes par litre.
Extrait..	sucre	294	310 —
	sels, etc.	16	

Ainsi la moitié environ du sucre ne pouvait plus fermenter (1).

Des faits du même genre ont été observés par J. Boussingault (2).

Comment a lieu l'action des globules de ferment?

Par une action chimique directe des matières qui le composent? ou par une action indirecte résultant de la vie des globules?

Quelle cause arrête ainsi les fermentations? Est-ce l'insuffisance du ferment, ou bien une modification spéciale du sucre, ou la production d'un antiferment?

On ne peut répondre à ces questions sans hésiter. L'insuffisance du ferment est peu admissible, car la fermentation elle-même développe de nouveaux globules, et les fils ont ordinairement la vigueur de leurs pères. Une modification du sucre est très-plausible, et, si l'on venait à la constater, ce serait une preuve de plus de l'excessive mobilité du sucre inverti dont on ne peut douter (chap. III, p. 118). Toutefois il serait difficile de comprendre pourquoi cette modification ne se produirait pas plus fréquemment. Certains moûts paraissent éprouver une fermentation totale de leur sucre; leur résidu solide (de 20 à 30 grammes par litre) renferme très-peu de ce corps,

(1) Rapport sur l'affaire de Martin-Bergon, 1874, p. 32.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], VIII, 218; XI, 434; XXVI, 362.

et si l'on admet que 15 à 20 grammes de ce résidu aient été mal distingués jusqu'à présent, ce qui est vrai, et soient précisément une variété non fermentescible semblable, ou identique, à celle dont nous parlons, encore n'aurait-on pas une proportion notable de cette variété, car c'est surtout par cette exiguïté qu'elle a échappé.

Il semblerait plus facile d'expliquer l'arrêt de la fermentation par la production d'un *antiferment*. Cet antiferment peut être tout simplement l'alcool lui-même; je m'explique. Le moût renferme d'abord 500 grammes de sucre, par exemple; même dans cette liqueur, la fermentation peut s'établir avec activité; mais peu à peu l'alcool développé change le milieu : le moût sucré devient un mélange de sucre et d'alcool où cette fermentation peut être paralysée, l'alcool ne permettant plus les effets de mégosmose et microsmose nécessaires (1). Rien de plus simple. L'effet doit être proportionné à la richesse en sucre. Les moûts du Nord peuvent fermenter complétement, ou presque complétement, tandis que ceux du Midi, beaucoup plus riches, donnent seuls un mélange de sucre et d'alcool non fermentescible.

Avec l'alcool, d'autres influences peuvent naître : il peut se produire des sels défavorables, comme ceux du § 233, 1°,3°, nous ne savons; mais je précise le point à examiner, pour la fermentation des mélasses comme pour celle des raisins.

218. D'après certains chimistes (2), le ferment peut avoir une action directe, car toute matière qui se rapproche de la zyméine du ferment, présente cette propriété, si remarquable, d'opérer la décomposition du sucre de raisin en alcool et acide carbonique.

Une condition importante pour la réalisation de la formule de Lavoisier (215); la levûre ne doit pas être en grand excès. Cette levûre peut fermenter elle-même et donner, aux dépens de ses parties $C^m(HO)^r$, une certaine quantité d'alcool et d'acide carbonique.

(1) Les noms d'endosmose et d'exosmose ont été critiqués avec juste raison, par M. Egger. J'emploie, depuis longtemps, ceux de mégosmose et microsmose, dont le sens est, rigoureusement, l'expression des faits.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LI, 326.

Il suffit de la délayer pure dans de l'eau distillée à + 25 degrés; bientôt elle offre sur toutes ses faces des globules gazeux, de l'acide carbonique, et le liquide filtré, soumis à la distillation, fournit de l'alcool. Cela résulte de nombreuses expériences (1). J'en citerai une seule : 0.424 de sucre candi délayé avec de la levûre représentant 10 grammes, après dessiccation, ont donné en quarante-huit heures 300 c.c. d'acide carbonique au lieu de 110 que le sucre seul pouvait fournir. On a obtenu en outre un peu plus de 0.6 d'alcool, c'est-à-dire un poids supérieur à celui du sucre, mais correspondant à celui de l'acide carbonique; la levûre éprouve donc la fermentation alcoolique, par elle-même.

219. Suivant d'autres, l'action est indirecte; elle n'est qu'une conséquence de la vie des globules; ces petits êtres n'agissent ni par les matières solubles, ni par l'amylon, mais par leurs fonctions vitales, causes réelles de la fermentation.

220. Le ferment a besoin, pour agir, d'une certaine quantité d'oxygène, et l'action de ce corps mérite une grande attention. Depuis longtemps, cette vérité fondamentale avait été soupçonnée. L'abbé Rousseau écrivait : « Le phénomène chimique de la fermen- » tation spiritueuse exige absolument le secours de l'esprit univer- » sel et invisible qui existe dans l'air (2). » Plus tard, les conserves préparées par Appert, au moyen de l'exclusion de l'air, donnaient une grande force à cette présomption.

221. Tout le monde sait que Gay-Lussac en a donné la première preuve; je rapporterai textuellement sa belle expérience, digne de la plus grande attention.

« J'ai pris une cloche dans laquelle j'ai introduit de petites grap- » pes de raisin, parfaitement intactes, et, après l'avoir renversée » sur le mercure, je l'ai remplie, cinq fois de suite, de gaz hydro- » gène, pour chasser les plus petites portions d'air atmosphérique ; » après cela, j'ai écrasé le raisin, dans la cloche, au moyen d'une

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LVIII, 323. — [4], XXIII, 443.
(2) *Secrets et remèdes éprouvés*, 1697.

» tige de fer, et je l'ai exposé à une température de 15 à 20 degrés. » Vingt-cinq jours après, la fermentation ne s'était pas manifestée, » tandis qu'elle s'était déclarée, le jour même, dans du moût au- » quel j'avais ajouté un peu d'oxygène. Pour m'assurer que c'était à » cause de l'absence de ce gaz que la fermentation ne s'était pas » manifestée dans la première cloche, j'y ai introduit un peu d'oxy- » gène, et, peu de temps après, elle a été très-vive. J'ai remarqué » dans ces deux expériences que l'oxygène était absorbé complète- » ment; mais je ne puis affirmer s'il est combiné avec le carbone » ou avec l'hydrogène. J'ai obtenu un volume de gaz acide carbo- » nique cent vingt fois plus considérable que celui du gaz oxygène » que j'avais ajouté au moût de raisin : d'où il est évident que si » l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, il ne » l'est point pour la continuer, et que la plus grande partie de l'a- » cide carbonique produit, est le résultat de l'action mutuelle des » principes du ferment et de la matière sucrée.

» Dans une autre expérience du même genre que la précédente, » la fermentation s'est déclarée au bout de vingt et un jours, mais » le raisin était très-avancé; d'ailleurs, une portion du même moût, » mis en contact avec un peu d'oxygène, avait fermenté trente-six » heures après avoir été préparé. Ainsi, il est encore évident, par » cette expérience, que le gaz oxygène favorise singulièrement le » développement de la fermentation (1). »

222. D'après Schwann, Helmholtz, Ure, l'expérience de Gay-Lussac ne réussit pas quand l'oxygène, destiné à provoquer la fermentation, a préalablement passé par un tube de porcelaine chauffé au rouge : les partisans de la végétation et ceux de l'animalisation du ferment ont cru trouver dans ce fait un appui pour leurs idées. Tout récemment, Schrœder et Dusch ont trouvé dans un tamisage de l'air, au travers de la ouate de coton, une faculté préservatrice aussi grande. Si cette puissance est bien réelle (les auteurs doivent permettre le doute), elle confirme les mêmes idées.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXXVI, 257.

Mais si le coton n'est pas un agent préservateur, l'expérience de Gay-Lussac conserve toute sa valeur. Quoi qu'il en soit, les deux derniers observateurs ont évité la plupart des fermentations, en filtrant l'air, destiné à les produire, au travers de coton chauffé d'avance au bain-marie, et légèrement tassé dans un tube d'environ 2 centimètres de diamètre sur 50 centimètres de longueur. — La bière et le bouillon se conservèrent plusieurs semaines sans altération (1).

223. Feu Thénard avait autrefois (2) observé la grande action de l'oxygène sur la levûre : 15 grammes de ce ferment, placés dans un flacon d'un litre rempli d'oxygène, à la température de + 15 degrés, ont produit une absorption d'un cinquième du volume; tout le gaz oxygène avait disparu et s'était converti en acide carbonique.

224. J'ai voulu reproduire cette expérience : 2 grammes de levûre humide ont été introduits, avec un peu d'eau distillée, dans un flacon d'oxygène (par le chlorate de potasse). L'expérience a duré plus de deux mois sans présenter d'absorption (du 14 avril au 18 juin). Au bout de ce temps, l'oxygène a diminué; il s'est formé beaucoup d'acide carbonique (368 c.c.), et un peu d'eau (26 c.c. d'oxygène absorbé); mais la levûre était corrompue à un haut degré.

Ainsi l'oxygène n'est pas absorbé par le ferment en quantité suffisante pour expliquer une action directe : il est certain que l'oxygène n'est pas la cause du mouvement chimique qui transforme le sucre en alcool et d'autres produits. On peut même se demander s'il est bien certain que dans l'expérience de Gay-Lussac, il y ait vraiment lieu d'admettre l'action apparente de l'oxygène.

225. Une des conditions les moins prévues est assurément la suivante :

L'oxygène dont l'action est rapide, dans les circonstances atmo-

(1) *Journ. de pharm.* [3], XXV, 316.
(2) *Ann. de chim.*, XLVI, 316.

sphériques ordinaires, et donne facilement du bioxyde de diène (aldéhyde), puis de l'acide diédique (acide acétique), semble absolument paralysé quand il est pur, et même sous une pression de 8 atmosphères.

La pression ne diminue pas cet obstacle puissant contre la fermentation acétique. Cette pression n'a pas besoin d'être excessive, loin de là ; 8 atmosphères peuvent suffire.

J'ai fait connaître ces importants résultats le 20 mars 1861 (1), et le 7 décembre 1863 (2).

C'est par l'oxygène sous pression que j'ai commencé :

« Du vin de Champagne composé des vins de plusieurs crus de » premier ordre et amené, au bout de plusieurs années, à ne plus » donner le moindre dépôt, ce qui est très-important, a été intro- » duit le 10 août 1858 dans l'appareil, et l'on y a foulé, par l'action » de la pompe, assez d'oxygène pur pour produire, après l'absorp- » tion, une pression de 8 atmosphères. L'appareil a été conservé » jusqu'au 4 juillet 1859, époque à laquelle la pression, qui avait » diminué d'une manière régulière, était encore de 2.6 atmosph. La » diminution provenait, non pas d'une absorption, mais d'une très- » légère fuite, inévitable en pareil cas. La puissance acide n'avait » pas augmenté. Le gaz restant était de l'oxygène pur sans acide » carbonique.

» Le vin était mousseux, autant que beaucoup d'espèces de vin de » Champagne, et dégageait de l'oxygène pur, rallumant les bougies » avec la petite explosion connue, et ne renfermant que des traces » d'acide carbonique dont il avait été impossible de débarrasser le » vin avant l'expérience, même en le tenant dans un vide de $4^c,8$ » mercure à côté d'une forte solution de potasse.

» Le vin chargé d'oxygène ne change pour ainsi dire pas de goût ; » mais il produit, peu de temps après qu'on l'a bu, une chaleur » très-sensible, comme les meilleurs vins vieux, et une sensation de » bien-être générale et bien caractérisée, sans être très-intense.

(1) *Ann. de chim. et de pharm.* [3], LXIII, 98.
(2) *Comptes rendus*, LVII, 957.

» La médecine ne pourrait-elle pas tirer un parti utile de cette » boisson si simple ?

» A côté de l'oxygène qui avait été préparé au moyen du chlorate » de potasse, j'ai dû examiner l'ozone. »

Du gaz de la pile même, sous plusieurs atmosphères, n'a produit aucune altération (1).

Plus tard, j'ai montré que l'oxygène pur produit les mêmes effets, même à la pression ordinaire. Ce dernier résultat, contesté par un chimiste (2), a été reconnu absolument exact par un autre confrère (3). J'avais opéré sur trois vins :

Bordeaux vieux de 1859.
Bourgogne très-fin de 1842.
Vin ordinaire du commerce de Paris (à 80 cent. le litre).

Dans ces études, il faut éviter soigneusement la présence des métaux : le mercure des laboratoires amène une destruction des qualités du vin, souvent instantanée, dont l'oxygène n'est pas la cause directe. Le mercure altère le vin, lentement quand il est pur; immédiatement, lorsqu'il renferme de l'étain, du zinc ou du plomb.

Le grand résultat démontré par ces expériences a été généralisé. Les fermentations de tout genre sont paralysées dans l'oxygène.

Alvaro Reynoso a pris un brevet pour la conservation des viandes (4) par les gaz comprimés (air, oxygène, hydrogène, azote, etc.).

Puis P. Bert en a pris un autre, en se fondant sur des expériences qu'il a fait connaître longtemps après les miennes (5).

Ces faits paraissent bien difficiles à comprendre quand on les rapproche du suivant :

226. Au lieu d'oxygène gazeux, si l'on met de la levûre en con-

(1) J'ai proposé en même temps l'usage de l'eau d'oxygène à 6 ou 8 atmosphères; on lui donne assez de gaz pour rallumer dix ou quinze fois une allumette.

(2) *Comptes rendus*, LVII, 1032.

(3) *Comptes rendus*, LVIII, 254.

(4) *Mondes*, XXXVII, 433.

(5) *Comptes rendus*, LXXX, 1579 et LXXXI, 107.

tact avec de l'oxygène *liquide*, c'est-à-dire dissout dans l'eau, pure ou sucrée, etc., elle absorbe cet oxygène avec rapidité en produisant la quantité d'acide équivalente. On a déterminé l'oxygène absorbé :

1 gramme de levûre (74/100 d'eau) absorbe par heure :

A + 9°	0.14 cc	d'oxygène.
11°	0.42	
22°	1.2	
33°	2.1	
40°	2.06	
50°	2.4	
60°	0.0	(1).

1 gramme autre levûre (70/000 d'eau) absorbe par heure :

A + 24°	2.2 cc	d'oxygène.
36°	10.7	

Tout liquide capable de lui céder de l'oxygène dissout se comporte avec la levûre comme nous venons de le voir : le sang *artériel* par exemple, devient *veineux* à son contact, ou même quand on les sépare uniquement avec une membrane animale très-mince, comme la baudruche. Un appareil convenable permet de simuler le passage naturel du sang des artères aux veines, comme si la membrane faisait encore partie de l'animal vivant.

L'absorption de l'oxygène avec formation d'un équivalent d'acide carbonique est une preuve de plus de la possibilité pour l'action capillaire d'atteindre à l'action chimique (§ 247).

Sous cette influence, la levûre bourgeonne dans un liquide albumineux exempt de sucre; mais sans air, elle demeure inerte.

227. Le ferment prend-il quelque partie de la substance du sucre ?

Ici pas de doute, le sucre ne cède absolument rien au ferment. Son poids représente exactement celui de l'alcool et des autres produits développés par la fermentation. Lavoisier exprime cette pensée de la manière la plus précise : « ..... En sorte que s'il était pos-

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 100.

» sible de recombiner ces deux substances, l'alcool et l'acide car-
» bonique, on reformerait du sucre (1). » Depuis, tous les chimistes ont fortifié cette assertion, en tenant compte des 4 ou 4,5 centièmes de sucre qui ne donnent pas d'alcool. — Elle est rendue bien évidente par la petitesse des proportions de ferment nécessaires à la destruction du sucre. Feu Thénard a prouvé que la levûre est capable de décomposer près de soixante-six fois son poids de sucre (2); Mitscherlich admet cent fois (3), je crois pouvoir affirmer un nombre encore plus grand, cent vingt-deux à cent vingt-cinq fois. Cette proportion, extrêmement faible, ne permet aucunement de concevoir la destruction totale du sucre par une action directe.

228. Quelle est l'influence de la température sur la fermentation ?

Cette influence est très-grande, comme on le sait depuis bien longtemps; mais nous devons l'étudier avec soin. — Quevenne a fait sur ce sujet des expériences dont voici le résumé : Lorsqu'on expose, à une chaleur croissante, une liqueur formée de 10 parties de sucre, 1 1/2 de levûre et 35 d'eau, le dégagement d'acide carbonique devient de plus en plus rapide, jusqu'à la température de + 55 degrés; vers + 60 degrés, on observe parfois un peu de ralentissement, mais à + 75 degrés le gaz se dévoloppe avec une vivacité nouvelle, qui se soutient même à 100 degrés et pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que le sucre ait éprouvé toute la modification qu'il peut subir. — Cette modification n'est plus une simple fermentation alcoolique : *elle donne naissance à d'autres produits.* — Laisse-t-on le mélange indiqué, d'abord à + 15 degrés pendant plusieurs heures, et le porte-t-on ensuite rapidement à 100 degrés? on obtient 1/30 seulement de l'alcool que le sucre peut produire. — Chauffe-t-on une autre portion du même mélange de suite à + 55 degrés? la fermentation qui dure quatre heures, et s'arrête d'elle-même, ne produit que le 1/52 de l'alcool qu'on pourrait

(1) *Éléments de chimie*, I, 150.
(2) *Traité de chimie*, V, 62.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 28.

obtenir dans une bonne condition.—Enfin, laisse-t-on un troisième mélange à + 35 degrés pendant cinq jours? on obtient les trois quarts de l'alcool indiqué par la théorie.— Ainsi, cette température elle-même expose le sucre à une fermentation incomplète.—Il est donc nécessaire de ne pas dépasser la limite de 30 degrés, si l'on veut faire éprouver au sucre la fermentation alcoolique parfaite. Les produits formés à d'autres températures n'ont pas été bien étudiés. Quant au gaz, c'est toujours de l'acide carbonique entièrement pur (1).

229. J'ai fait quelques expériences du même genre qu'il est bon de rapporter :

1° On a fait bouillir 200 grammes d'eau sucrée renfermant 40 gr. de sucre candi; on a fait tomber 4 grammes de bonne levûre dans cette liqueur entretenue bouillante; il ne s'est pas dégagé trace d'acide carbonique.

2° La même expérience, faite avec le sucre *inverti* (c'est le sucre identique au sucre de raisin, § 141) et la même quantité de la même levûre, n'a pas donné la moindre trace de gaz.

3° On a repris 200 grammes d'eau sucrée, par 40 grammes de sucre inverti, dans laquelle on a mis 4 grammes de la même levûre; après avoir laissé la fermentation s'établir à + 30 degrés, on a mis le liquide en ébullition; immédiatement toute fermentation s'est arrêtée et il ne s'est plus rien dégagé (2).

230. En refroidissant le même mélange de sucre, de levûre et d'eau, employé par Quevenne, au-dessous de + 10 degrés, par exemple à + 5 ou 6 degrés, la fermentation alcoolique ne se produit plus, d'après ce chimiste. La levûre s'altère, et le sucre donne d'autres composés.

231. A zéro et au-dessous, toute fermentation cesse, et si la dissolution sucrée devient solide par l'effet du froid, la conserva-

(1) Quevenne, *Journ. de pharm.* [2], XXIV, 330.

(2) D'autres chimistes ont obtenu les mêmes résultats (*Ann. de chim. et de phys.* [3], L, 362).

tion du sucre et du ferment a lieu de la manière la plus parfaite : au bout d'un temps fort long, la masse congelée, soumise à une température plus douce, reproduit le liquide primitif, et fermente à l'instant même avec toute son activité, si le degré de chaleur est convenable (1).

232. Le froid arrête les fermentations de tout genre, avec une telle puissance, que des animaux, restés gelés depuis des siècles, ont été retrouvés *frais* au bout de ce temps. « En 1799, dit » Milne Edwards, un pêcheur tougouse remarqua sur les bords » de la mer Glaciale, près de l'embouchure de la Lena, au milieu » des glaçons, un bloc uniforme qu'il ne put reconnaître. L'année » d'après, il s'aperçut que cette masse était un peu plus dégagée, » mais il ne put encore en deviner la nature. Vers la fin de l'été » suivant, il vit à nu une des défenses et tout le flanc d'un mons- » trueux animal; enfin, la cinquième année, les glaces ayant fondu » plus vite que de coutume, cette masse énorme vint échouer. Le » pêcheur en enleva les défenses et les vendit pour une valeur de » 50 roubles; on fit en même temps un dessin grossier de l'animal, » et les Lakoutes du voisinage en dépecèrent les chairs pour nourrir » leurs chiens. Des bêtes féroces vinrent aussi s'en repaître; mais, » deux ans après, lorsqu'un naturaliste, M. Adams, se rendit sur les » lieux, l'animal, quoique fort mutilé, conservait encore des débris » de chair et de peau couverte de crins noirs ayant jusqu'à 15 pouces » de long, et d'une espèce de laine rougeâtre, si abondante, que ce » qui en restait ne put être transporté que difficilement par dix » hommes. On connaît encore d'autres exemples de mammouths » conservés si bien dans les glaces que les chairs n'étaient pas cor- » rompues, et que les poils adhéraient à la peau. Cette espèce » d'éléphant a cependant disparu de la surface de la terre depuis » les dernières révolutions qui en ont bouleversé la surface. »

De temps en temps, les glaciers des hautes montagnes amènent au jour, par suite de leur glissement continu, les cadavres des voya-

(1) Quevenne, *loco citato.*

geurs, ou des guides, précipités depuis longues années dans les crevasses; ces cadavres sont conservés si parfaitement que la mort paraît toute récente.

233. On voit, par ce qui précède, combien sont étroites les limites de la température dans lesquelles peut s'opérer la fermentation alcoolique. Il faut se tenir entre + 20 et + 30 degrés, pour obtenir de très-bons résultats. Certaines fermentations sont produites entre 10 et 20 degrés; au-dessous de 10 degrés, la formation de l'alcool est lente et difficile.

234. Il importe de remarquer les effets produits sur le ferment seul par l'action de la chaleur.

Au-dessous de zéro, cette action reste nulle. La levûre, exposée même au froid de l'acide carbonique solide, évalué par M. Cagnard Latour, à — 60 degrés, mais qui a pu être de — 90 ou 100 degrés, ne paraît perdre aucune de ses propriétés de ferment.

Au-dessus de zéro, nous la verrons douée d'une grande stabilité. La fait-on sécher à une chaleur douce, elle perd les deux tiers de son poids d'humidité, quelquefois les trois quarts, suivant la longueur de son séjour dans l'air, et forme une masse cornée d'un gris plus ou moins rougeâtre, d'une densité plus grande que l'eau, capable de se conserver indéfiniment et de produire la fermentation aussitôt qu'on la délaye dans l'eau sucrée. La température est-elle de 100 degrés, la levûre, en séchant, perd son énergie; la fait-on bouillir *dans l'eau* pendant quatre ou cinq minutes, elle en perd beaucoup, et une plus longue ébullition la détruirait complétement sans aucun doute (1).

A de hautes températures, elle jaunit, se décompose et donne tous les produits des matières animales par le feu.

235. La présence des corps étrangers peut modifier profondément l'action de la levûre et la marche de la fermentation. Julia Fontenelle avait déjà obtenu sur ce point des résultats dignes d'in-

(1) Feu Thénard, *Ann. de chim.*, XLVI, 294. — Quevenne, *Journ. de pharm.* [2], XXIV, 329.

térêt. Il prit 30 bouteilles, et y introduisit 5 litres de moût. Il ajouta les substances propres à ralentir la fermentation, et dressa le tableau suivant (1) :

Matière ajoutée aux 5 litres de moût.			Temps écoulé avant la fermentation.
Rien (pas de bouchon)			1 jour.
Rien (bouchon et ficelle)			4 —
16 grammes	Poivre		1 — 1/2
1 —	Tabac		2 —
4 —	Sulfate de quinine		2 —
4 —	Huile de girofle		2 —
4 —	Menthe poivrée		2 —
4 —	Anis		2 —
4 —	Bergamotte		2 —
4 —	Citron		2 —
4 —	Lavande		2 —
4 —	Romarin		2 —
4 —	Térébenthine		2 —
192 —	Raves pilées		2 —
16 —	Charbon végétal		4 —
4 —	Camphre (dans 16 d'alcool)		6 —
10 —	Soufre		7 —
128 —	Feuilles de raves pilées		11 —
16 —	Moutarde pulvérisée		11 —
192 —	Poreaux pilés		13 —
128 —	Échalottes		19 —
32 —	Essence de térébenthine, soufre		22 —
16 —	Cannelle en poudre		25 —
160 —	Oignons pilés		32 —
96 —	Ail pilé		41 —
28 —	Moutarde pulvérisée		240 — au moins.
30 —	— —		
32 —	—		s'est-elle jamais établie?

236. Les résultats obtenus par Quevenne, avec une liqueur formée de :

Eau	60 grammes.
Sucre	20
Levûre	1

ont beaucoup de ressemblance avec les précédents (2).

(1) *Journ. de pharm.* [2], IX, 450.
(2) *Journ. de pharm.*, XXIV, 350.

QUANTITÉ DU RÉACTIF A L'ÉTAT liquide.	solide.	DÉSIGNATION DU RÉACTIF.	EFFET PRODUIT.	OBSERVATIONS.
	6 gouttes.	Essence de térébenthine.	Arrête complétement la fermentation.	
	Idem.	Créosote.	Id. Id.	
	Idem.	Acide $SO^3.HO$.	Id. Id.	Rien au bout de trois jours.
	Idem.	Acide AzO^5.	Id. Id.	Idem.
	Idem.	Acide HCl.	Id. Id.	Idem.
	Idem.	Acide $PhO^5.3HO$.	Fermentation lente, cesse en 48 heures.	
	10 à 20 gr.	Idem.	— — 24 heures.	
0.300		Acide AsO^3.	Ralentit, mais n'arrête pas.	
	5 à 10 gr.	Acide acétique.	Activité.	10° Mollerat.
	20 à 48 gr.	Idem.	Aucun signe de fermentation.	Idem.
	Idem.	Acide lactique.	Mêmes effets que l'acide acétique.	
0.300		Acide tartrique.	Contrarie, mais n'empêche pas.	
0.300		Acide citrique.	Idem.	
0.300		Acide (tannin).	Peu d'action.	
0.300		Acide oxalique.	Arrête complétement.	
4.000		Acide cyanhydrique.	Idem.	Médicinal.
0.300		Potasse.	Arrête, mais la liqueur devient acide et la fermentation reprend.	On peut rétablir la fermentation en ajoutant un acide.
0.300		Litharge.	Ne produit rien.	
0.300		Oxyde de HgO.	Arrête complétement.	
0.300		$SO^3.KO$.	Plutôt favorable que nuisible.	Ce moyen a été longtemps employé en Bourgogne.
0.300		Alun.	Ralentit sans empêcher.	
0.300		$CO^2.NaO.10KO$.	Idem.	
0.300		Acétate de KO.	Plutôt favorable.	
0.300		Acétate de PbO.	Ralentit sans empêcher.	
0.300		Acétate de CaO.	Arrête absolument.	
0.300		ClHg.	Idem.	
0.300		$ClHg^2$.	Ne produit rien.	Contraire à l'assertion de Lambert.

térêt. Il prit 30 bouteilles, et y introduisit 5 litres de moût. Il ajouta les substances propres à ralentir la fermentation, et dressa le tableau suivant (1) :

Matière ajoutée aux 5 litres de moût.			Temps écoulé avant la fermentation.
Rien (pas de bouchon)			1 jour.
Rien (bouchon et ficelle)			4 —
16	grammes	Poivre	1 — 1/2
1	—	Tabac	2 —
4	—	Sulfate de quinine	2 —
4	—	Huile de girofle	2 —
4	—	Menthe poivrée	2 —
4	—	Anis	2 —
4	—	Bergamotte	2 —
4	—	Citron	2 —
4	—	Lavande	2 —
4	—	Romarin	2 —
4	—	Térébenthine	2 —
192	—	Raves pilées	2 —
16	—	Charbon végétal	4 —
4	—	Camphre (dans 16 d'alcool)	6 —
10	—	Soufre	7
128	—	Feuilles de raves pilées	11 —
16	—	Moutarde pulvérisée	11 —
192	—	Poreaux pilés	13 —
128	—	Échalottes	19 —
32	—	Essence de térébenthine, soufre	22 —
16	—	Cannelle en poudre	25 —
160	—	Oignons pilés	32 —
96	—	Ail pilé	41 —
28	—	Moutarde pulvérisée	240 — au moins.
30	—	— —	
32	—	—	s'est-elle jamais établie?

236. Les résultats obtenus par Quevenne, avec une liqueur formée de :

Eau	60 grammes.
Sucre	20
Levûre	1

ont beaucoup de ressemblance avec les précédents (2).

(1) *Journ. de pharm.* [2], IX, 450.
(2) *Journ. de pharm.*, XXIV, 350.

QUANTITÉ DU RÉACTIF A L'ÉTAT liquide.	solide.	DÉSIGNATION DU RÉACTIF.	EFFET PRODUIT.	OBSERVATIONS.
	6 gouttes.	Essence de térébenthine.	Arrête complétement la fermentation.	
	Idem.	Créosote.	Id. Id.	
	Idem.	Acide $SO^3.HO$.	Id. Id.	Rien au bout de trois jours.
	Idem.	Acide AzO^5.	Id. Id.	Idem.
	Idem.	Acide HCl.	Id. Id.	Idem.
	Idem.	Acide $PhO^5.3HO$.	Fermentation lente, cesse en 48 heures.	
	10 à 20 gr.	Idem.	— — 24 heures.	
0.300		Acide AsO^3.	Ralentit, mais n'arrête pas.	
	5 à 10 gr.	Acide acétique.	Activité.	10° Mollerat.
	20 à 48 gr.	Idem.	Aucun signe de fermentation.	Idem.
	Idem.	Acide lactique.	Mêmes effets que l'acide acétique.	
0.300		Acide tartrique.	Contrarie, mais n'empêche pas.	
0.300		Acide citrique.	Idem.	
0.300		Acide (tannin).	Peu d'action.	
0.300		Acide oxalique.	Arrête complétement.	
4.000		Acide cyanhydrique.	Idem.	Médicinal.
0.300		Potasse.	Arrête, mais la liqueur devient acide et la fermentation reprend.	On peut rétablir la fermentation en ajoutant un acide.
0.300		Litharge.	Ne produit rien.	
0.300		Oxyde de HgO.	Arrête complétement.	
0.300		$SO^3.KO$.	Plutôt favorable que nuisible.	Ce moyen a été longtemps employé en Bourgogne.
0.300		Alun.	Ralentit sans empêcher.	
0.300		$CO^2.NaO.10KO$.	Idem.	
0.300		Acétate de KO.	Plutôt favorable.	
0.300		Acétate de PbO.	Ralentit sans empêcher.	
0.300		Acétate de CaO.	Arrête absolument.	
0.300		ClHg.	Idem.	
0.300		$ClHg^2$.	Ne produit rien.	Contraire à l'assertion de Lambert.

237. Une dernière étude a été faite sur l'influence de corps nombreux dans la fermentation alcoolique. Voici les principaux résultats :

Avec un excès de levûre, la durée de la fermentation est proportionnelle à la quantité de sucre.

Influence des gaz. — La levûre conserve sa puissance fermentative dans l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, l'oxyde de carbone, le protoxyde d'azote, le monhydrobène (C^2H^4).

L'hydrogène semble diminuer un peu son activité.

Le protoxyde d'azote paraît au contraire l'augmenter.

Influence des métalloïdes. — Le soufre dégage de l'hydrogène sulfuré.

Influence des acides. — La levûre a une acidité variable entre l'équivalent de 25 et celui de 30 dix-millièmes de son poids. Comme dans les expériences de Quevenne, les acides

Sulfurique,	Phosphorique,	Acétique,
Sulfureux,	Arsénieux,	Oxalique,
Azotique,	Borique,	Tartrique

ont arrêté la fermentation aussitôt que leur proportion devenait un peu forte, 100 fois l'équivalent de l'acide naturel de la levûre ; 10 fois suffisent pour rendre l'action traînante. Les moins nuisibles sont l'acide chlorhydrique et sutout l'acide tartrique ; il faut 200 équivalents de ce dernier pour produire un arrêt complet.

Influence des bases. — Il en faut très-peu pour empêcher la fermentation ou l'arrêter quand elle est établie. C'est ce que j'avais démontré, dès 1855, par la découverte de la préservation des jus de betterave bruts additionnés de chaux (voy. 2e volume). L'ammoniaque à la faible dose de 4 fois l'équivalent de l'acide naturel de la levûre, ne produit pas encore d'action bien notable, mais à 8 fois cette influence est nettement accusée ; à 24 fois elle est assez forte pour empêcher toute fermentation. Il ne se forme ni AzO^3 ni AzO^5.

La chaux, la magnésie, en poids égal à celui de la levûre, arrêtent et empêchent toute fermentation.

Influence des sels. — 1 gramme de levûre laissé trois jours dans une solution saturnine contenant de 30 à 40 grammes de sel a donné :

1° Fermentation totale plus ou moins rapide après le contact du :

	Ordre d'activité.		Ordre d'activité.
Sulfate de potasse	1	Phosphate de soude	16
Sulfate de soude	14	Bisulfite de soude	15
Sulfate de magnésie	19	Hyposulfate de potasse	6
Sulfate de chaux	22	Hyposulfite de soude	7
Sulfate de zinc	25	Sulfovinate de potasse	4
Sulfate de cuivre à 1/40 000	26	Sulfométhylate de potasse	5
Sulfate d'alun	24	Formiate de potasse	8
Chlorure de potassium	1	Tartrate de potasse	9
Chlorure de calcium	20	Bitartrate de potasse	10
Chlorure de strontium	23	Lactate de soude	17
Phosphate de potasse	3	Cyanoferrure de potassium	12
Phosphate de chaux	21	Cyanoferride	13
Phosphate d'ammoniaque	18	Sulfocyanate	11

2° Fermentation partielle plus ou moins ralentie :

	Ordre d'activité.		Ordre d'activité.
Sulfite de soude	6	Arséniate de potasse	5
Bisulfite de potasse	1	Borate de soude	9
Sulfate ferreux à 1/350	15	Butyrate de potasse	3
Sulfate manganeux à 1/350	16	Tartrate de potasse et soude	13
Azotate de potasse	2	Tartrate d'ammoniaque	12
Azotate d'ammoniaque	11	Savon blanc (de soude)	10
Chlorure de baryum	14	Hyposulfate de soude	7
Iodure de potassium	4	Hyposulfite de potasse	8

3° Inversion plus ou moins avancée, sans fermentation :

	Ordre d'activité.		Ordre d'activité.
Azotite de potasse	1	Chlorure de sodium	5
Azotite de soude	4	Chlorhydrate d'ammoniaque	7
Chromate de potasse	2	Acétate de soude	6
Bichromate de potasse	3	Cyanure de mercure	8

4° Ni inversion, ni fermentation.

Acétate de potasse, monosulfure de sodium, cyanure de potassium.

Avec les sulfite et hyposulfite de soude, sulfocyanate de potasse, la liqueur fermentée, additionnée de potasse, donne un alcool mêlé d'aldéhyde et rappelant l'odeur de fruits enfermés. Cet alcool précipite en ajoutant de l'eau. Avec l'hyposulfite de potasse il se dégage de l'hydrogène sulfuré, ce qui suffit pour former un éther à odeur d'ail (voy. *Alcool*).

Le sulfate de cuivre à 1/2000 détruit le pouvoir de la levûre (1).

Tous les résultats 1°, 2°, 3° doivent être considérés comme de simples approximations.

238. Telles sont les principales circonstances dans lesquelles on observe le mystérieux phénomène de la fermentation. A quelles causes doit-on le rapporter?

On a fait bien des hypothèses, et je crois devoir ici les retracer toutes, avec quelque détail, à cause des faits particuliers dont elles nous donneront encore occasion de parler, et non pas en raison de leur exactitude; car il me paraît impossible de les admettre.

239. On a voulu trouver dans chaque globule de ferment un animalcule microscopique. Cette hypothèse est certainement la plus séduisante; elle rendrait très-nettement compte de la difficulté principale des explications théoriques, c'est-à-dire de la décomposition du sucre, par un simple dédoublement en alcool et acide carbonique, dédoublement qui n'est provoqué par aucune affinité chimique distincte. Ces animalcules mangeraient le sucre, et, par la digestion, le transformeraient en acide carbonique (corps brûlé, produit de combustion) et en alcool (corps combustible, produit de réduction), comme on le voit, en général, dans les digestions des animaux. L'activité de ces animaux dépendrait de la température et serait très-grande à + 20 ou + 30 degrés. Leur existence serait assez courte, elle ne durerait que quelques jours, pendant lesquels ils consommeraient au moins soixante fois leur poids de sucre. En

(1) *Comptes rendus*, LXXV, 277.

un mot, les principales conditions de la fermentation alcoolique seraient expliquées d'une manière assez satisfaisante.

Mais cette théorie ne peut soutenir un examen attentif.

Ainsi, jamais les globules de ferment n'ont présenté la moindre trace d'une puissance automotrice. A la vérité, certains animaux très-inférieurs sont dans le même cas; mais ils peuvent au moins exécuter quelques mouvements propres dont le ferment ne donne aucun signe. D'ailleurs ces animaux n'ont jamais une puissance de digestion comparable à celle dont le ferment serait doué. En second lieu, plusieurs jus de fruits préparés, avec les plus grandes précautions, et versés dans un flacon à l'émeri, montrent, peu de jours après, de véritables animalcules, même assez gros, très-actifs, et qui deviennent languissants dès que la fermentation alcoolique commence (1). D'un autre côté, pendant la fermentation, le ferment se sépare en deux parties, l'amylon et les matières protéiques solubles, dont l'ensemble peut être appelé dorénavant zyméine (de ζύμη, *levain*, pour abréger), et ces deux parties n'éprouvent aucune des modifications occasionnées par le développement des animaux (2). Enfin les agents chimiques n'exercent pas sur lui les effets qu'ils produisent, en général, sur les animaux (3). Dans les expériences de Quevenne citées plus haut (236), les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique même ne sont pas employés en quantité suffisante pour entraîner la mort des globules, au moins immédiatement, et cependant ils arrêtent complétement la fermentation. L'acide arsénieux, si dangereux pour les animaux, n'a presque pas d'action sur le ferment. Il en est de même de l'acétate de plomb. A la vérité, le ferment perd toute son activité à 100 degrés, dans l'eau bouillante, et ne produit plus d'alcool; mais on ne pourra point, cependant, s'arrêter à l'idée de voir des animalcules dans les parcelles microscopiques du ferment. Ainsi l'hypothèse de la nature animale des globules n'est pas fondée. Nous n'admettrons pas, avec Desmazières, une espèce déterminée, *Mycoderma cere-*

(1) Cagniard-Latour, *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVIII, 209.
(2) Béchamp l'a, depuis, nommée Zymase (un nom de plus).
(3) Quevenne, *Journ. de pharm.*, XXIV, 346.

visiæ (1). D'Armailhacq fait observer avec juste raison que la nature *animale* des globules n'est pas démontrée ; si les phénomènes sont ceux de la vie des végétaux, *laquelle est d'une tout autre nature*, l'explication qui précède n'a pas la moindre valeur (1).

240. Une autre hypothèse a été mise en avant et préférée par beaucoup d'observateurs : on a voulu regarder le développement de la levûre comme une végétation.

L'examen des globules au microscope donne à cet égard les indications fondamentales. Beaucoup d'observateurs ont adopté la pensée d'un développement par bourgeons : l'étude rapportée plus haut, § 199, d'après Mitscherlich, nous a rendu ce développement bien sensible : tous ceux qui le regardent comme démontré, ce qu'il est difficile de ne pas accorder, quoique Quevenne ait cru voir les globules paraître immédiatement avec leur grandeur ordinaire (3), ce qui m'a semblé aussi vrai dans les globules du vin de Champagne (§ 205), croient pouvoir expliquer la fermentation alcoolique par la rapidité de la végétation des globules, ou, pour parler plus exactement, par la *force vitale* qui préside à leur formation. Les globules du ferment seraient analogues aux *stomates*, par exemple, dans lesquels on sait que l'acide carbonique éprouve une décomposition complète, dont la plante se sert pour absorber le carbone et restituer l'oxygène à l'atmosphère. Les globules auraient, de leur côté, la force de décomposer le sucre en deux parts, l'acide carbonique et l'alcool. Cette idée laisse persister une difficulté très-grande. Si les stomates, ou les organes du même genre, disséminés dans les parties vertes des plantes, décomposent l'acide carbonique de l'air, ce n'est pas sans tirer partie de cette décomposition, puisque le carbone est absorbé ; les globules du ferment qu'on leur assimile ne font rien de semblable : ils divisent le sucre en deux corps moins composés, ce qui exige une force chimique assez grande, car le

(1) *Annales des sciences naturelles*, X, 43.

(2) *Journ. de viticulture pratique*, 1868, III, 189.

(3) *Journ. de pharm.*, XXIV, 340. — Le même fait m'a toujours paru évident en étudiant le moût de raisin. E. M.

sucre est stable; mais ils ne lui prennent rien et agissent, par conséquent, en dehors de toute affinité, ce qui forme une sorte de contradiction. D'un autre côté, ce n'est pas *en végétant* que le ferment produit la décomposition du sucre, c'est *après avoir végété;* car le dégagement d'acide carbonique ne se produit jamais avant l'apparition des globules, mais toujours à leur surface (1), et c'est plutôt par la mort du ferment que pendant sa vie que la décomposition du sucre s'opère. La vie d'une plante n'est jamais accompagnée d'une oxydation notable, l'oxygène qu'elle absorbe est rejeté, sinon tout entier, du moins en grande partie, à l'état d'acide carbonique. C'est ce qui a lieu, pendant la nuit, tandis que le contraire a lieu, par une action consécutive, pendant le jour. Ainsi l'hypothèse d'une végétation ou d'une force vitale agissant directement pour former les globules et *latéralement* (s'il est permis de le dire) pour décomposer le sucre, n'est pas beaucoup plus solide que celle d'une vitalité animale; elle est encore mieux contredite par l'influence des agents chimiques sur le ferment. Comment expliquer la paralysie de cette végétation par une addition d'essence de térébenthine, ou de créosote, ou d'acide acétique, ou même d'acide cyanhydrique? Elle ne peut pas être conservée.

241. Il en est de même d'une théorie mise en avant par un illustre chimiste, par Liebig, dont les disciples ont fait grand bruit en Allemagne, celle du prétendu transport du mouvement chimique d'un corps à un autre. D'après Liebig, la cause de la fermentation est : *tout corps dont les éléments sont dans un état d'équilibre détruit, dans un état de mouvement, par suite duquel ils se groupent dans de nouvelles directions, suivant leurs attractions spéciales* (2). Le ferment serait dans un état de mouvement chimique et ferait ainsi passer le sucre au même état de mouvement. Les analogies sur lesquelles s'appuie le célèbre chimiste allemand ne sont pas fondées. Il cite le fait suivant parmi beaucoup d'autres. Le platine, absolument inattaquable par l'acide azotique, s'y dissout

(1) Quevenne, *Journ. de pharm.*, XXIV, 342.
(2) *Traité de chimie*, Introduction, p. 20.

avec facilité lorsqu'il est allié d'avance à l'argent. *L'oxydation que, dans ce cas, l'argent éprouve de la part de ce dernier, se reporte sur le platine qui décompose alors l'acide azotique* (1). Cette explication n'est pas soutenable, car le platine ne produit plus la même action quand on remplace l'argent par un autre métal capable de se dissoudre dans l'acide, et produisant le même mouvement que l'argent. Il est bien plus simple d'attribuer cet effet à l'union de l'argent avec le platine en un véritable *composé*, dans lequel les propriétés chimiques des éléments sont modifiées par le changement de densité, comme le montre ma Théorie. D'un autre côté, Liebig ne tient pas assez compte du genre de mouvement présenté par le ferment pendant la décomposition du sucre. Ce n'est pas tant un mouvement chimique, un changement de nature, qu'un mouvement physique, un phénomène d'osmose, qui détermine la fermentation. A la vérité, la zyméine éprouve un mouvement chimique partiel; mais ce mouvement relatif, très-faible, ne se communique pas au sucre avant la formation des globules, et, sans l'action physique de ces derniers, sans l'osmose, il n'excite pas la fermentation. Enfin, Liebig n'a pas même essayé d'appliquer sa théorie jusqu'au bout, dans le cas de la fermentation; car il en aurait lui-même reconnu l'insuffisance. Dire que le mouvement chimique d'un corps se transmet à un autre corps, c'est, au fond, attribuer le phénomène à l'affinité, c'est admettre, implicitement, la mise en action de cette force par les causes ordinaires, et la théorie ne nous donne point la clef de la difficulté fondamentale, c'est-à-dire de l'énorme disproportion qu'on observe entre les quantités de sucre et de ferment qui subissent le mouvement chimique. Dans les circonstances ordinaires, les effets de l'affinité peuvent se représenter par une équation chimique (2) dans laquelle on n'observe jamais une pareille disproportion; et si l'affinité ne s'exerce pas, *comme à l'ordinaire*, dans la fermentation alcoolique, pourquoi les corps se groupent-ils

(1) *Traité de chimie*, Introduction, p. 12.

(2) Il n'est pas sans intérêt de le remarquer, Lavoisier a établi ce grand principe justement en rendant compte de ses recherches sur la fermentation alcoolique (*Éléments de chimie*, t. I, 141).

« dans de nouvelles directions, suivant leurs attractions spéciales? » Quelle est donc la cause nouvelle qui la met en mouvement? Voilà ce que Liebig ne dit pas, et c'est justement ce qu'il aurait dû dire. Ses écrits n'exposent pas une théorie véritable; ils sont, comme tant d'œuvres allemandes, un écart d'imagination, et ne peuvent que jeter un voile de plus dans beaucoup d'esprits sur les phénomènes si délicats de la fermentation (1).

242. Il faut encore en dire autant d'une théorie proposée par un homme non moins célèbre, par Berzelius; je veux parler de sa prétendue *force catalytique* (καταλύω, je détruis). « Certains corps, » dit-il, exercent, par le simple contact, une telle influence sur » d'autres corps qu'il en résulte une action chimique. Les combi- » naisons sont détruites, ou de nouvelles combinaisons prennent » naissance, et tout cela s'effectue sans que le corps, qui produit » tous ces changements, soit altéré (2)... » Puis il ajoute, un peu plus loin : « La force catalytique se manifeste par l'excitation de » rapports électriques qui, jusqu'à présent, ont échappé à nos » recherches (page 112). » Parmi les faits dont l'explication semblait à Berzelius exiger l'intervention, non pas d'une force nouvelle, mais d'un nouveau mode d'excitation des forces électriques, le principal est la décomposition de l'eau oxygénée, découverte par feu Thénard, sous l'influence du platine, dans l'état particulier de *noir* ou d'*éponge*. Il n'est pas nécessaire de voir, dans ce phénomène, l'action d'une force particulière. Berzelius lui-même dit que la force électrique est la véritable, et il admet seulement une excitation particulière. Mais il est bien évident que cette excitation n'est pas due

(1) Stahl avait indiqué ce principe longtemps avant Liebig; il avait dit : un corps en décomposition communique très-facilement cet état aux corps non décomposés. Un tel corps, qui se trouve déjà dans un état de mouvement intérieur, peut attirer dans ce mouvement un autre corps *prédisposé* à le subir (Mulder, p. 73). — Il s'est pourtant trouvé un chimiste pour prendre l'opinion de Liebig au sérieux et faire des expériences sur la transmission du mouvement moléculaire, même au travers d'une colonne de mercure (*Comptes rendus*, LXXV, 277). Ces expériences ont eu naturellement des résultats négatifs.

(2) *Traité de chimie*, 1845, I, 110.

au *simple contact*, car le platine massif ne produit pas la moindre trace des effets déterminés par le noir ou l'éponge, et la différence de ces *états* du platine est assez grande pour expliquer tous les effets produits. Le noir et l'éponge sont du platine extrêmement divisé : les molécules du métal sont séparées par des espaces *capillaires*, et cette disposition physique entraîne une faculté bien connue, celle d'absorber, de condenser de grands volumes de gaz, et de s'imbiber des liquides, en dégageant beaucoup de chaleur (1). C'est le point essentiel, et il ne se présente rien en dehors des attractions capillaires. Une fois ce point établi, le reste en découle simplement ; la chaleur, dégagée par le noir, au moment où il est penétré par l'eau oxygénée, détruit cette eau comme à l'ordinaire ; et il en est de même de tous les faits analogues. C'est par l'attraction capillaire, exercée dans les globules du ferment, que la métamorphose du sucre, en alcool et acide carbonique, est produite. Il n'y a pas lieu de conserver le nom de force catalytique, ou de force de contact, pour représenter une force nouvelle; les effets des attractions capillaires dépendent de l'affinité, *à peu près telle qu'on la conçoit ordinairement.*

243. Pour terminer, je ne puis éviter de dire un mot des hypothèses présentées en France, depuis quelques années, comme des principes certains, mais qui ont assez peu cette valeur pour me faire vivement regretter de ne pas les tenir dans l'ombre et le silence. Une idée, assez ancienne déjà, faisait dépendre chaque fermentation, alcoolique, butyrique, etc., d'un ferment spécial. D'abord assez vaguement exprimée, cette idée a été reprise de notre temps, où les hardiesses les plus étranges obtiennent de si grands succès, et on nous a offert une série de ferments pouvant, chacun, produire une fermentation, et ne pouvant en produire une autre. Nous avons *Mycoderma vini* pour la fermentation du vin, où se développent des *fleurs*, *Mycoderma aceti* pour le changement du vin en vinaigre, etc. ; et on nous a certifié la manière de vivre de

(1) Pouillet, *Ann. de chim. et de phys.* [2], XX, 141.

ces mycodermes, dont on nous a donné la forme et même un peu les dimensions. Sans eux, nous a-t-on protesté, aucune fermentation n'est possible, à ce point même de ne jamais en voir aucune dans les eaux sucrées, mises rigoureusement à l'abri de toute introduction du mycoderme spécial. Jamais une eau sucrée, pure de ces êtres microscopiques, ne donnera le moindre signe d'altération si elle reste privée de leur contact. Lorsque cette eau, filtrée avec les soins les plus minutieux, fermente, c'est par l'effet nécessaire de ce contact. Ne peut-elle les recevoir d'un liquide ou d'un solide voisin, elle les emprunte à l'air : c'est lui le véhicule de myriades de ferments, toujours prêts à agir; et, sur tous ces points, on a parlé de la manière la plus affirmative sans aucune preuve réelle; c'était de la hardiesse, on va le voir à l'instant.

Mais achevons le tableau. Malgré la confiance donnée par le succès, malgré l'habitude longuement prise d'affirmations tranchantes, sans preuves réellement scientifiques, on a été très-hésitant sur un point, celui de la marche à suivre pour se débarrasser des mycodermes, dans tous les cas où ils deviennent dangereux. Puisqu'il est impossible de tirer le vin le plus *clair*, par exemple, dans une bouteille absolument *propre*, sans y introduire en même temps de l'air, et par conséquent les germes de toutes les altérations, comment soustraire le vin à des perspectives aussi nombreuses et aussi menaçantes? Je le répète, on a hésité sur ce point, non pas pour indiquer un moyen, on a pris carrément le plus grand : donner la mort à ces infiniment petits, doués du pouvoir de causer des maux infiniment grands. Ce qui a causé un réel embarras, c'est la manière de leur donner la mort : on a montré, pour nous dire cette manière, de l'hésitation et même beaucoup plus. On a d'abord tracé une première règle : tous les mycodermes, tous les ferments peuvent être tués par la chaleur. La chaleur rouge? direz-vous. Ne plaisantons pas; on ne pourrait soumettre des vins, des jus de betteraves ou de canne à la chaleur rouge. — On peut se contenter à moins : 50 degrés suffisent! — Pour tous les ferments? — Pour

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 204.

tous. Jusqu'ici c'est net, très-net même. Malheureusement la pratique n'est pas aussi nette que la théorie. 50 degrés n'ont pas suffi. Alors on a monté le chiffre, en disant : 60 degrés suffiront *peut-être*. 60 degrés n'ont pas suffi davantage. Certains mycodermes, ou êtres semblables, résistent à 100 degrés et plus. On nous a donc conseillé de chauffer presque à 100 degrés, — dans l'eau bouillante, — et l'on n'a pas mieux réussi.

En un mot, jamais idées plus vacillantes n'avaient essayé de se donner pour scientifiques. Aussi ne tardèrent-elles pas à provoquer les contradictions.

244. Je ne rappellerai pas, en détail, les miennes, de beaucoup les premières en date, mais dont il ne m'est point loisible de faire ressortir la valeur (1); je dirai seulement quelques mots des objections faites aux deux membres de l'Académie qui voulaient, quand même, soutenir ces misérables hypothèses, par plusieurs de leurs confrères, plus amis de la vérité, plus jaloux de lui témoigner un absolu respect. Le ferment alcoolique, avait-on dit, a toujours la forme ovalaire et jamais il n'en offre d'autre; le ferment lactique est cylindroïde et jamais ovalaire, etc. Trécul, dont la compétence est si grande, a montré combien ces affirmations sont peu fondées. Le ferment alcoolique passe sous les yeux de l'observateur, dans le microscope, de l'état ovalaire à l'état cylindroïde, sans perdre la faculté de produire l'alcool (2). Par cette seule objection, tombe tout le roman dont on avait fait si grand bruit. Aucune assertion des auteurs de ce roman n'est restée sans preuve contraire, et, je le répète, j'ai grand regret de n'avoir pu éviter d'en entretenir les lecteurs.

245. Il est bon de placer ici une observation déjà bien ancienne (avant 1814), et faite, par conséquent, sans idée préconçue, par Vauquelin :

« Pour faire du vinaigre, et pour s'assurer que nul autre corps

(1) Elles ont été imprimées dans le *Journal de viticulture pratique*, 1865 et 1866.

(2) *Comptes rendus*, LXXV, 987 et 1160.

» ne contribue à la formation de l'acide acétique, il faut employer » de l'eau distillée bien privée d'air et du ferment bien lavé. On » fait fondre le sucre dans l'eau, et on y délaye le ferment; on ren- » ferme le mélange dans un flacon bien bouché à l'émeri, et on » l'expose pendant trente à quarante jours à la température de » 20 à 25 degrés Réaumur. Au bout de ce temps, le liquide est » converti en vinaigre : on le distille pour en séparer le ferment et » le peu de sucre qui n'a pas été décomposé. »

Tels sont les termes de Planche, qui rapporte cette expérience remarquable (1).

Il est clair que le ferment est de la levûre, et qu'en agissant en vase fermé, dans de l'eau bien privée d'air, le ferment alcoolique a produit seul, non-seulement la fermentation alcoolique, mais la fermentation acétique, ou peut-être cette dernière uniquement. Dans le premier cas, il serait devenu *Mycoderma aceti;* dans le second, ce serait le *Mycoderma cerevisiæ* qui produirait directement la fermentation acétique.

Cette conclusion me paraît ne demander aucun commentaire.

THÉORIE DE LA FERMENTATION, PAR MAUMENÉ

246. La fermentation alcoolique peut être expliquée d'une manière beaucoup plus satisfaisante, on va le voir, en l'attribuant à ces attractions capillaires qui dépendent de l'affinité, comme nous l'avons dit tout à l'heure en terminant le § 238 : les dissolutions de sucre et de zyméine (2) sont deux liquides de nature très-différente : ils déterminent une mégosmose et une microsmose énergiques au travers des parois du globule d'amylon : *l'osmose entraîne la décomposition chimique du sucre* (ou plutôt des sucres, car il faut tenir compte de cette existence de deux sucres dans le composé désigné sous lenom de *sucre de raisin*), et l'osmose fait sortir,

(1) *Bull. de pharm.*, VI, 312.

(2) Il est bon, rappelons-le, de désigner par ce seul nom les matières azotées plus ou moins nombreuses contenues dans les globules.

des globules, la zyméine, qui achève de se modifier, après ce départ, et indépendamment de la cause essentielle de la fermentation proprement dite.

Reprenons les choses de plus haut. Le jus du raisin, au moment de l'expression, présente, à l'état liquide, un mélange, ou peut-être un composé, de deux matières bien distinctes : l'une amidonneuse, dépourvue d'azote, l'amylon; l'autre albumineuse, azotée, la zyméine. Aussitôt réunies, ces deux matières, qui étaient séparées dans le grain, donnent naissance aux globules; l'amylon s'organise, prend l'état solide, et en forme l'enveloppe; la *zyméine* reste enfermée dans cette enveloppe (207). Le globule introduit dans les liqueurs sucrées devient le siége de l'osmose des sucres avec la *zyméine*. Les deux sucres, glucose et chylariose, dont le sucre de raisin est toujours formé, par portions inégales, et dont *la structure physique n'est pas la même, quoique leur composition chimique soit identique* (§ 64), éprouvent une modification différente; l'un, le sucre solide, est oxydé; il éprouve une combustion, et tout son carbone produit de l'acide carbonique; l'autre, le sucre liquide, en donnant de son oxygène au premier, pour produire l'acide carbonique, reçoit en échange un même nombre d'équivalents d'hydrogène, et constitue l'alcool. La *zyméine* exerce, dans cette décomposition, une influence facile à comprendre; elle détermine l'osmose, assez puissante pour entraîner la destruction du sucre.

Telle est, à mes yeux, la véritable origine de la fermentation alcoolique. On ne peut nier la vraisemblance de cette théorie, qui est très-simple, car elle n'admet l'intervention d'aucune force nouvelle, et qui est bien conforme aux faits, comme je vais le montrer.

247. Je n'ai pas besoin de justifier l'idée d'osmose; elle est assez justifiée par tous les faits connus.

Mais à quels faits se rattache la destruction des sucres par l'osmose? Aux phénomènes de décomposition observés dans les dissolutions placées sous l'influence *osmotique* des membranes; on sait aujourd'hui que des actions énergiques peuvent se produire, et

pourtant, on n'a point encore essayé de soumettre à l'expérience des membranes aussi minces que les enveloppes du ferment. D'après l'observation de Mitscherlich (§ 203), ces enveloppes n'ont, assurément, pas plus de 1/600 de millimètre, et elles ont, en général, beaucoup moins, car la plus grande longueur des globules est de 1/100 de millimètre, la largeur des globules ovales est moitié moindre, c'est-à-dire 1/200, et comme cette largeur contient deux portions de l'enveloppe et la partie centrale, chaque enveloppe a tout au plus le tiers de cette dimension, ou 1/600 de millimètre. D'après mes études (§ 205), elles sont plus minces. Or Dutrochet a reconnu la nécessité de l'extrême minceur de la cloison perméable pour la production des phénomènes d'osmose (1), et je crois ne pas commettre une bien grande imprudence en admettant que les attractions moléculaires, mises en jeu dans ces phénomènes, peuvent atteindre la limite où l'action chimique commence (2). Cela paraît surtout probable dans le cas actuel, où la minceur des membranes est extrême, et où les deux corps osmotiques sont d'une part, l'eau sucrée, et, d'autre part, la zyméine, qui est presque identique malgré sa complexité, avec l'albumine, c'est-à-dire les deux liquides les plus actifs parmi ceux dont Dutrochet a fait l'étude (3).

248. Enfin la décomposition du sucre en acide carbonique et alcool me semble mieux expliquée par cette influence, et par l'action réciproque des deux sucres, qui composent le sucre de raisin, que par les hypothèses dont j'ai parlé. Jusqu'en 1857, personne n'avait donné l'attention nécessaire à cette existence de deux sucres dans le sucre de raisin; mais ces deux sucres n'ont pas le même pouvoir rotatoire; ils ne sont même pas seuls parfois, et l'on sait

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXV, 393.

(2) Au moment où j'écrivais ces lignes, Hermite n'avait pas encore publié l'important mémoire sur l'osmose, imprimé dans les *Annales de chim. et de phys.* [3], XLIII, 420. Ce savant géomètre considère l'osmose comme une action chimique, dont les effets capillaires sont le premier degré. Il propose d'appeler la capillarité, *Affinité de tendance*. — Avec ce puissant secours, je crois que la Théorie sera généralement acceptée.

(3) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LI, 165.

aujourd'hui combien la différence d'état moléculaire, accusée par ce pouvoir, est intimement liée à la différence des propriétés chimiques, même pour deux corps dont la composition est exactement la même (1). Or les deux sucres constituants du *sucre de raisin*, dans un état normal, ont des pouvoirs rotatoires contraires : le sucre solide, ou glucose, est dextrogyre; le sucre liquide est levogyre; on peut s'assurer aisément que beaucoup de leurs propriétés sont différentes; ils ne se combinent pas de la même manière aux alcalis, etc. N'est-il pas probable ainsi, que leur décomposition, sous l'influence osmotique, doit être très-différente, et s'ils sont en présence, comme cela se trouve dans le *sucre de raisin*, ne peuvent-ils réagir l'un sur l'autre pour satisfaire des tendances diverses, l'un étant disposé à la combustion, à l'oxydation, et l'autre à une modification contraire, à la réduction ou hydrogénation ?

249. Une supposition bien simple peut alors indiquer comment l'alcool et l'acide carbonique prennent naissance. Admettons que le sucre de raisin contienne un tiers de glucose ou sucre solide, et deux tiers de chylariose ou sucre liquide (2), le glucose prendra la moitié de l'oxygène du chylariose, O^{12}, et lui cédera tout son hydrogène, H^{12}; son carbone passera tout entier à l'état d'acide carbonique, et, de son côté, le chylariose, augmenté de l'hydrogène du glucose, produira l'alcool.

1/3 Glucose... $C^{12}H^{12}O^{12} - H^{12} + O^{12} = C^{12}O^{24} = 12CO^2$ (acide carbonique).
2/3 Chylariose. $C^{24}H^{24}O^{24} + H^{12} - O^{12} = C^{24}H^{36}O^{12} = 6C^4H^6O^2$ (alcool).

Si l'on objecte que le glucose, même le glucose de raisin, fermente seul, et ne se prête pas à la théorie qu'on vient de lire, je réponds que ce glucose peut être, aussi bien que le sucre de canne, divisé par le ferment en sucre levogyre et dextrogyre, avant la fermentation; et cela suffit pour ne plus trouver de difficulté sur

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [1], XXIV, 422; XXVIII, 56; XXXI, 67; XXXIV, 30.
(2) Abstraction faite de l'inactose ou sucre neutre.

ce point. En effet, si le ferment peut troubler l'équilibre des éléments du sucre ordinaire, et les convertir en glucose et chylariose, par absorption d'un peu d'eau, le même ferment est bien plus facilement capable de changer en chylariose une partie du glucose, et de les mettre en fermentation au même instant; ce qui ne permettra pas de saisir le chylariose dans le liquide (1). La même explication convient à la fermentation du chylariose seul, en admettant que ce sucre fermente *seul*, et sans qu'on puisse reconnaître sa transformation partielle en glucose. Elle convient encore pour l'inactose qui peut devenir glucose ou chylariose.

250. Mais cette supposition, *indépendante de l'osmose*, est-elle vraie? Le sucre de raisin est-il formé d'un tiers de glucose et de deux tiers de chylariose? Il est très-difficile de le savoir. J'ai montré combien cette analyse est difficile (2); aujourd'hui la probabilité la plus grande de composition du sucre de raisin est une variabilité très-étendue. Le glucose et le chylariose paraissent être deux variétés isomériques de la même *espèce*, du même sucre, $C^{12}H^{12}O^{12}$, variétés qui peuvent passer de l'une à l'autre sous des influences nombreuses, le *temps*, les acides, l'osmose, etc.

En tenant compte de cette variabilité, on peut admettre que l'osmose produite par les globules d'*une certaine épaisseur*, transforme les proportions du glucose et du chylariose justement en un tiers et deux tiers, et déterminent, *en même temps*, l'action dont nous venons de parler.

N'oublions pas, d'ailleurs, qu'il se forme d'autres produits que l'alcool et l'acide carbonique; à la vérité, ces autres produits sont en petite proportion, 4 à 5 centièmes au plus du sucre (198 et 215). Ils se composent essentiellement de glycérine, d'acide succinique (3)

(1) Le glucose fermente sans diminution du pouvoir rotatoire *par inversion*. (*Ann. de chim. et de phys.*, XXI, 160.)

(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LXIX, 1008, 1154, 1197, 1242, et LXX, 53.

(3) Il a été découvert, par Ch. Schmidt, dans tous les liquides fermentés, en 1847 (*Liebig, Hand-Wörterb. der Chemie*, III, 224).

et de quelques matières encore indéterminées. Le poids de ces dernières est presque la moitié du poids de la glycérine.

La formation de la glycérine, considérée comme résultat de la même action où l'acide succinique prend naissance, n'est pas un phénomène simple ; il se produit toujours en même temps des matières indéterminées, et la formule la plus simple est celle que j'ai donnée en 1859 (1).

$$6C^{12}H^{11}O^{11} = \underbrace{6C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + 5CO^2 + \underbrace{C^{23}H^{12}O^{12}}_{\text{Matières indéterminées.}}$$

D'après cette formule, on doit avoir :

		Expérience.
Glycérine.....	3.607	3.607
Acide succinique.....	771	760
Acide carbonique.....	718	708
Matières indéterminées.....	1.606	1.633

Plusieurs auteurs rangent parmi elles l'acide acétique : on considère cet acide comme un produit *normal* de la fermentation. Théoriquement, la formation est des plus simples :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 3\,C^4H^4O^4 \qquad [A].$$

Elle paraît même établie par la remarquable expérience de Vauquelin, que j'ai rappelée, § 245. Mais je ne puis me ranger à cette opinion : j'ai cherché de la manière la plus attentive la présence de l'acide acétique dans les vins de Champagne, dont la fermentation est protégée contre l'action de l'air pendant presque toute sa durée : cette présence n'a pu être établie (2). D'un autre côté, j'ai signalé une cause d'erreur dans cette recherche, et je l'expose plus loin (voy. *Analyse des liquides fermentés. — Mesure des acides*).

L'origine de cet acide est incertaine aux yeux de ses plus décidés partisans. Les uns, bien loin d'admettre l'équation [A] où l'acide dérive du sucre, après l'inversion, croient devoir attribuer sa formation à une décomposition de la levûre, parce que celle-ci, livrée à elle-même, *sans oxygène et sans sucre*, forme de l'acide acétique.

(1) *Travaux de l'Académie impériale de Reims*, XXXI, 49.
(2) *Comptes rendus*, LVII, 398, et LVIII, 216.

C'est parfaitement possible et d'accord avec mes observations sur le vin de Champagne. D'autres croient avoir obtenu un poids d'acide supérieur à celui de la levûre, et y voient la preuve d'une origine exclusive dans le sucre : ce n'est pas certain.

251. — Notre Théorie me semble encore très-satisfaisante pour expliquer la disproportion des quantités de sucre et de ferment qui se modifient, chacun de son côté, pendant la fermentation. Les effets d'osmose dépendent plus de l'épaisseur des membranes, que de la nature chimique des deux corps soumis à l'osmose; ces derniers n'agissent l'un sur l'autre que d'une manière indirecte, c'est-à-dire en modifiant plus ou moins l'action directe de la membrane sur chacun d'eux. Or l'action directe de cette membrane dépend surtout de sa minceur, et n'entraîne aucun échange d'éléments, soit entre elle et les corps soumis à l'osmose, soit entre ces deux corps eux-mêmes. La quantité de sucre *fermenté* dépend de la proportion de zyméine et de dissolution sucrée, placées en avant et en arrière de la membrane; elle est déterminée par trois conditions : la densité de la zyméine, la densité de l'eau sucrée, la densité, l'épaisseur de la structure organique de la membrane : elle sert de mesure à la résultante des forces d'attraction mises en jeu sous ces influences; elle pourrait donc être variable si le ferment ne présentait pas toujours des globules de même grosseur, et par conséquent la même membrane, la même dose de zyméine, ce qui oblige, par suite, à lui présenter la même proportion de sucre; et, en tout cas, elle peut être très-grande, comparativement à la quantité du ferment, puisque ce n'est pas cette quantité, mais la structure, qui cause le mouvement moléculaire du sucre de raisin, ou des deux sucres dont il se compose.

Nous arrivons à une partie de notre sujet sur laquelle je dois appeler l'attention la plus sérieuse de mes lecteurs.

252. Depuis quelques années on a observé, dans un certain nombre de cas, plusieurs décompositions spéciales, de sels ou autres matières organiques, en produits si semblables à ceux des principales fermentations, alcool, acide carbonique, etc., que les auteurs n'ont pas hésité à considérer ces actions, comme des fer-

mentations proprement dites, malgré l'absence de ce ferment spécial, que les mêmes auteurs tiennent pour nécessaire. On a voulu voir, dans ces décompositions, une influence étrangère qui n'existe certainement pas.

Ici ma Théorie générale de l'action chimique va nous apporter un secours puissant, dont mes lecteurs seront très-frappés, je l'espère, car elle jette un jour tout nouveau, des plus éclatants, sur les faits jusqu'ici profondément obscurs de la *fermentation* (alcoolique ou autre), et surtout de celle où n'existe aucun *ferment* véritable.

253. Voici un premier exemple de ces décompositions (d'*un sel qui se trouve dans le vin*) : c'est l'altération du tartre, ou bitartrate de potasse, que les chimistes ont considérée comme une fermentation, dans l'impuissance de la comprendre. Citons les faits tels qu'ils sont décrits :

A. D'abord par Berzelius :

« M. Nœllner a découvert un nouvel acide... qu'il a appelé » *pseudo-acétique*. Voici la manière dont on le prépare : On sature » avec de l'hydrate calcique l'eau mère du tartre, ou bien du tartre » cru, qui renferme encore 20 pour 100 de matières fermentes- » cibles. Il se forme du tartrate potassique soluble, qu'on fait bouil- » lir avec du gypse ; on obtient ainsi du sulfate potassique dans la » liqueur, qu'on enlève par des lavages, après quoi l'on abandonne » le tartrate calcique à la fermentation spontanée pendant quelques » jours d'été bien chauds. Il se dégage beaucoup d'acide carbo- » nique. On ajoute, vers la fin de l'opération, de l'acide sulfurique » qui dégage une nouvelle quantité d'acide carbonique (du carbo- » nate nouvellement formé), et l'on soumet le liquide acide à la dis- » tillation, qui fournit dans le récipient le nouvel acide étendu » d'eau. — Le tartre cru, sans chaux, lui a fourni par la même » opération, de l'acide acétique ordinaire : d'où il conclut que la » chaux exerce une influence prédisposante en faveur de la forma- » tion de ce nouvel acide (1). »

(1) Nœllner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXVIII, 299.

Qu'on veuille bien remarquer :

1° Combien est vague l'influence des 20 pour 100 de matières *fermentescibles*. Ces matières semblent être présentées par l'auteur lui-même comme capables de subir la fermentation, et non de la faire subir aux tartrates.

2° Que le tartre cru, c'est-à-dire le bitartrate de potasse, donne quelquefois un autre acide que l'acide nouveau : cet autre acide est de l'acide acétique ordinaire.

3° Que Nœllner et, avec lui, Berzelius voient en cela une ACTION PRÉDISPOSANTE de la chaleur *en faveur du nouvel acide*.

Ajoutons que Berzelius, en examinant le sel de plomb que Nœllner lui avait adressé, a montré que ce sel était un mélange d'acétate et de butyrate. Berzelius a fait cette distinction par le seul emploi des caractères de ces deux sels, et non par une analyse. Il a cru démontrer la présence de deux sels où Nœllner n'en voyait qu'un.

B. Par Nicklès (1) :

« ..... Le dédoublement de l'acide tartrique par la fermentation » peut varier de trois manières : si cet acide se trouve libre ou en » présence de la potasse, il se transforme en acide acétique et en » acide carbonique; si l'on remplace la potasse par la chaux, l'acide » tartrique donne de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de » l'acide butyrique (acide pseudo-acétique); et enfin, dans des cir- » constances qui sont encore à déterminer, l'acide tartrique se » transforme en acide carbonique, en acide acétique et en un acide » nouveau, l'acide butyro-acétique, attendu qu'il renferme les élé- » ments des acides butyrique et acétique, et qu'on retrouve ces der- » niers parmi les produits de sa décomposition. »

Remarquons dans cette deuxième étude :

4° Que l'acide tartrique à l'état de tartrate, dans des CIRCONSTANCES QUI RESTENT A DÉTERMINER, donne un acide que Nicklès croit pouvoir distinguer de celui de Nœllner, mais qui est le même, en réalité, comme nous allons voir.

(1) Nicklès, *Ann. der Chem.*, LXI, 343, et *Journ. de pharm.* [3], X, 372.

C. Enfin par Dumas, Malaguti et Leblanc (1) :

« ..... De cet ensemble de faits, nous croyons pouvoir conclure » que les acides métacétonique, pseudo-acétique, butyro-acétique » ne constituent qu'un seul et même acide. »

L'acide métacétonique, découvert depuis quelques années par Gottlieb, venait d'être obtenu par les trois chimistes dans l'action de la potasse et de l'éther cyanhydrique. Son identité avec l'acide pseudo-acétique de Nœllner et l'acide butyro-acétique de Nicklès est établie par l'analyse qui a donné d'abord à Gottlieb, puis à Nicklès, et enfin à Dumas et ses deux collaborateurs, la formule $C^8H^8O^4$.

Ces derniers chimistes ont trouvé cette formule à l'acide résultant de la fermentation du tartre.

254. Pour tout le monde aujourd'hui, ce dédoublement, cette décomposition du tartre et des tartrates résulte de l'action du ferment. Quel ferment? Personne ne saurait le définir, quoique personne ne doute de son existence. Il n'est pas un chimiste qui ne considère le tartre et les tartrates comme des sels très-stables, *indécomposables*, même dans l'eau. La décomposition observée par Nœllner et Nicklès ne pouvant être spontanée, on l'attribue aux matières étrangères, et sans plus d'examen, ces matières qu'on nomme *fermentescibles*, on les déclare aussi des *ferments*.

Il n'y a rien de vrai dans cette explication hypothétique : le tartre et les tartrates n'éprouvent, dans les conditions indiquées, aucune fermentation. Leur dédoublement n'est en rien le résultat de l'action d'un ferment : il résulte de la seule action de l'eau et de la tendance de tous les corps à obéir à la LOI DES ACTIONS DE MÉLANGE, d'après laquelle un acide et une base offrent un équilibre d'autant plus stable que leurs poids (ou leurs *équivalents* qui son des poids) sont plus voisins de l'égalité.

Considérons d'abord le tartre ou bitartrate de potasse.

Le tartrate acide de potasse, très-étendu d'eau, comme il l'est dans le vin, se décompose par suite de la disproportion des poids (équivalents) de l'acide et de la base. L'acide = 150, la base = 56.

(1) Dumas, Malaguti et Leblanc, *Comptes rendus*, XXV, 781.

Ces deux corps se séparent pour obéir à la loi des poids égaux, ou des actions de mélange, car ils ne sont plus qu'à cet état. Ils donnent :

$\boxed{M}$ $$n = \frac{150}{56} = 2.68 = \frac{8}{3}.$$

$$8\,KO.HO + 3\,C^8H^6O^{12} = 2\,C^6H^5O^9.KO + C^6H^1O^3.KO + 4\,CO^2.KO + 11\,HO + (CO^2)^2.KO.$$

Cette action se produit en présence des $5C^8H^6O^{12}$ devenus complétement *libres*, et ce sont eux qui, en agissant sur $4CO^2KO + (CO^2)^2KO$, développent, peu à peu, l'acide CO^2 observé par Nœllner et Nicklès, et qui donne à cette décomposition l'apparence d'une fermentation. Le *nouveau* tartrate ainsi formé, se trouvant dans les mêmes conditions que le primitif, éprouve, à son tour, la même altération et, généralement, il ne reste que du triédate (propionate) de potasse $C^6H^5O^3.KO$, et du triéjiate de potasse $C^6H^5O^9.KO$ (1).

Les deux chimistes, qui ont étudié cette prétendue fermentation, ne parlent pas de l'acide triéjique. Voudrait-on voir là une objection? ce serait une bien grande erreur. Il est très-possible qu'on n'en trouve pas, et que l'acide triédique (propionique), lui-même, ait complétement disparu. En effet les deux acides formés, dans le premier mouvement chimique, ne satisfont pas encore à la condition des poids égaux ; l'équivalent de l'acide triédique $C^6H^6O^4 = 74$; celui de l'acide triéjique $C^6H^6O^{10} = 122$. Nous sommes encore loin de l'équivalent $KO.HO = 56$. Par conséquent, le triédate et le triéjiate éprouveront tous les deux une altération analogue à celle du tartrate lui-même. Et comme le *triéjiate est celui dont l'acide a l'équivalent le plus fort, ce sera lui qui éprouvera la décomposition la plus prompte.*

$\boxed{M}$ $$n = \frac{122}{56} = 2.18 = \frac{11}{5}.$$

$$11\,KO.HO + 5\,C^6H^6O^{10} = 5\,KO.C^4H^2O^5 + 5\,KO.C^2HO^3 + KO.HO + 20\,HO.$$

(1) L'un des sels que j'ai découverts dans l'action du sucre et du permanganate de potasse (*Comptes rendus*, LXXV, 85).

On remarquera la formation de l'acide diéfique (glycolique) dans cette circonstance.

Le triédate donnera plus tardivement :

$\boxed{M}$ $$n = \frac{74}{56} = 1.32 = \frac{4}{3}.$$

$$4KO.HO + 3C^6H^6O^4 = 2KO.C^6H^7O^3 + KO.C^4H^3O^3 + KO.C^2HO^5 + 4HO.$$

Le monédate (formiate), qui prend naissance dans les solutions pures, disparaît sous l'action des influences oxydantes, dans les mélanges grossiers qui ont été étudiés; il donne de l'acide carbonique.

On voit avec quelle facilité se comprennent des actions, au premier abord, on ne peut plus obscures, mais qui sont des conséquences inévitables de ma Théorie générale. Nœllner et Nicklès ont éprouvé un embarras insurmontable pour comprendre une décomposition qui leur donnait, tantôt de l'acide acétique, tantôt un acide $C^6H^6O^4$ qui a été confondu avec l'acide triédique. Le lecteur peut voir que tout dépend de la durée des fermentations, et comprendre, sans aucune peine, les moindres détails de ces altérations.

Par exemple, ceux-ci :

Du vin contenant $4^{gr},9$ crème de tartre par litre, n'en offre pas plus de $3^{gr},1$ après deux mois.

Un autre vin qui renfermait $6^{gr},6$ a donné :

Après douze mois.....	2.9
Après soixante-douze mois.....	2.2 (1).

235. Le tartre peut éprouver une autre altération, qui a été considérée, à tort, comme un résultat de l'action directe des ferments : il ne la subit que dans les vins, faibles en alcool, et fréquemment soutirés, c'est-à-dire très-chargés d'oxygène. Il est facile de comprendre, en pareil cas, l'action suivante :

$\boxed{M}$ $$n = \frac{188}{8} = 23.5.$$

(1) *Comptes rendus*, LVIII, 72.

De ces 23,5 équivalents d'oxygène, 10 suffisent pour une *combustion* complète.

$$C^8H^4O^{10}.KO\,HO + 10\,O = KO(CO^2)^2 + 6CO^2 + 5\,HO.$$

Il est clair que plus l'équivalent du sel est élevé, plus le nombre des équivalents d'oxygène qui peuvent agir est grand. On en trouve la preuve (à l'appui de ma Théorie générale) dans une foule de travaux, restés jusqu'à présent sans explication.

256. Voici d'autres preuves de fermentations produites *sans ferments :*

L'acétate de soude est un sel qui peut paraître encore plus stable que le tartrate. Pour les chimistes qui persistent à se contenter des idées reçues, la résistance du sel à la chaleur rouge est une preuve de la solidité de l'acide acétique, *même dans d'autres circonstances*, et, en particulier, quand, uni à la soude, on le dissout en outre dans une grande quantité d'eau. Béchamp, qui a observé une décomposition de ce sel, tout à fait analogue à celle du tartre dont nous venons de parler (1), n'a pas admis un seul instant la possibilité d'une telle décomposition : il y a vu l'action d'un ferment, parce qu'une *moisissure* a pris naissance PENDANT la décomposition; et pour affermir sa pensée, dans une circonstance où elle n'avait que ce guide incertain, il a mesuré le poids de cette moisissure qui s'est trouvé $0^{gr},15$, quand le poids d'acétate de soude employé n'était pas moindre de 300 grammes $[C^4H^3O^3.NaO(HO)^6]$.

En réalité, l'acétate de soude a subi, comme les tartrates, une décomposition due à la présence de l'eau (2500 grammes) et dictée par la loi des actions de mélange. On a :

M $$n = \frac{60}{40} = \frac{3}{2}.$$

$$3\,NaO.HO + 2\,C^4H^4O^4 = NaO.C^2HO^3 + NaO(HO)^2 + C^4H^6O^2.$$

Ainsi, ce premier mouvement moléculaire donne du formiate (neutre), de la soude caustique et de l'alcool.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LXVI, 69.

Il reste un troisième $C^4H^4O^4$ libre qui, naturellement, prend cette soude, et forme avec elle *un nouvel* acétate, lequel éprouve la même décomposition, et doit laisser, finalement, une proportion de soude caustique, que l'on peut calculer par la même loi.

Tous ces faits ont été observés. *La liqueur devient alcaline;* de l'alcool prend naissance; l'auteur l'a caractérisé nettement. L'acide formique est aussi développé : la réduction de l'$AgO.AzO^5$ et celle du HgCl n'ont laissé aucun doute.

257. Une autre observation du même genre vient d'être faite par Méhay. L'acétate de soude, mêlé avec des poids variables d'azotate de soude et de phosphate, donne, en quelques jours, un dégagement d'azote, une transformation de la moitié du carbone de l'acide acétique en acide carbonique, lequel reste uni à la soude et rend la liqueur alcaline. *On ne peut dépasser cette limite* (1).

On a : 1° l'acétate de soude $C^4H^3O^3NaO$, dans une grande quantité d'eau, forme $C^4H^4O^4NaO.HO = 100$.

2° L'azotate $AzO^5HO.NaO.HO = 103$.

M $$n = \frac{103}{100} = 1.003$$

$$\underset{HO\ HO}{AzO^5NaO} + \underset{HO\ HO}{C^4H^3O^3NaO} = 2\,CO^2NaO + \underset{(HO)^4}{C^2H^3O^4} + Az.$$

$C^2H^3O^4$, naissant en présence de $C^4H^3O^5NaO$, donne :

M $$n = \frac{100}{47} = 2.13$$

$$2\,C^2H^3O^4 + C^4H^3O^3NaO(HO)^2 = C^8H^9O^{11}NaO(HO)^2,$$

sel qui doit être essentiellement neutre et n'a pas été isolé; peut-être $C^2H^3O^4$ est il absorbé par le phosphate, plus énergiquement, pour former un phospho-glycérate, ou un corps très-voisin :

M $$n = \frac{142}{47} = 3.02$$

$$3\,C^2H^3O^4 + PhO^5(NaO)^2HO = PhO^5(C^6H^9O^{12})(NaO)^2HO,$$

ce qui expliquerait à la fois comment l'acide carbonique atteint, et

(1) *Comptes rendus*, LXXXI, 671.

ne dépasse pas, la moitié du carbone de l'acétate employé, quand on n'a pas mis de phosphate en présence; et comment le phosphate rend l'action plus rapide, mais en produisant une moindre quantité d'acide carbonique.

Je n'insiste pas; je passe à un troisième exemple :

258. Dans les grandes masses mélassiques mises en fermentation pour produire de l'alcool, on a souvent remarqué le dégagement de vapeurs rouges. Un grand nombre de chimistes ont essayé d'expliquer ce détail si remarquable; mais, faute d'une indication scientifique réelle, tous ont vu là une fermentation spéciale, la *fermentation nitreuse*. Chaque fermentation étant due, d'après ces chimistes, à un ferment particulier, cette pensée conduit forcément à admettre un ferment nitreux. Il y a en ceci des côtés bien gênants, car l'acide nitreux paraît un des corps les plus hostiles à la vie des ferments; mais, malgré cet avertissement, donné par un fait simple et incontestable, personne n'a pu sortir de l'ornière, et une hypothèse aussi clairement insoutenable a été développée avec un zèle digne d'une meilleure cause.

Il nous est bien facile de montrer que la fermentation nitreuse est un rêve : la production des vapeurs rouges résulte d'une action, déterminée par l'eau, sur le mélange de glucose et d'azotate de potasse, dont les jus de betterave sont très-souvent chargés. Cette action est, comme les précédentes, une action de mélange, du glucose avec l'azotate de potasse, que la masse d'eau rend facile et vive. On a :

$\boxed{C}$ $$n = \frac{180}{101} = \frac{9}{5}.$$

$$9\,AzO^5.KO + 5\,C^{12}H^{12}O^{12} = 8\,C^6H^5O^7.KO + C^{12}H^{11}O^{15}.KO + 7\,AzO^3 + 2\,AzO^2 + 9\,HO.$$

Action dans laquelle prennent naissance :

1° L'acide trihénique (1) $C^6H^6O^6$ (glycérique);

2° L'acide hexépique $C^{12}H^{12}O^{16}$, que j'ai récemment découvert dans l'action du sucre et du permanganate de potasse (§ 54);

(1) On prononce *triachénique*.

3° De l'acide azoteux et du bioxyde d'azote.

On voit que le développement de la vapeur rouge est facile à comprendre, et que l'action d'un ferment serait bien impossible à admettre.

259. La production des vapeurs rouges peut être due, en outre, à d'autres matières que le glucose. Considérons, par exemple, l'action de la tétrébazifine (asparagine) et de l'azotate de soude :

[M] $$n = \frac{132}{85} = 1.55 \quad \text{soit } \frac{3}{2}$$

$$3\,AzO^4NaO + 2\,C^8H^8Az^3O^6 = \left\{\begin{array}{l} C^4H^6AzO^3.NaO + C^4H^2Az^2O^8 \\ C^4Az^2O^2.NaO \quad + 5\,HO + AzO^4 + AzO^2. \\ C^4H^3O^3.NaO. \end{array}\right.$$

Il peut donc se produire de l'aspartate, du dicyanate et de l'acétate de soude, de l'acide dibébazhique (1), de la vapeur rouge AzO^4 et du bioxyde AzO^2 qui, à l'air, produit un deuxième équivalent de cette vapeur. Cette altération du sucre, qui a reçu le nom si impropre, je le répète, de *fermentation nitreuse*, est assurément l'une des modifications les plus nuisibles.

Les sirops, vers la fin des cuites, dégagent du gaz bioxyde d'azote, et, dans l'air, ce gaz devient immédiatement vapeur rouge. Ce fait remarquable a été observé dès les premières années. Descroizilles l'expliquait par l'emploi de l'acide sulfurique destiné à saturer la chaux et dont un excès décomposait les azotates (2). Mais Tilloy fit bientôt observer que le dégagement a lieu dans un sirop alcalin. On l'observe en outre dans la fermentation alcoolique des mélasses. Tilloy donna, comme correctif, de faire bouillir, un moment, le sirop avec le double de son poids d'eau, et 3 à 4 centièmes d'acide sulfurique qui dégage beaucoup d'acide carbonique. Après ce traitement la fermentation alcoolique est régulière et donne les meilleurs produits sans aucun dégagement de gaz nitreux (3). La présence des azotates dans les sirops

(1) Dibébazachique, l'*h* se prononce.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXV, 100.
(3) *Journ. de pharm.* [2], XII. 21.

ne pouvait être douteuse; on a montré que leur proportion est assez grande pour motiver une extraction industrielle, le dépôt des vinasses concentrées passé à la turbine et soumis à des cristallisations convenables donne de l'azotate de potasse (1). Reiset a donné comme caractère la diminution des acides libres, et la formation d'acide lactique. Il fixe la quantité des acides libres nécessaire pour éviter tout accident à l'équivalent de 3 grammes acide sulfurique monohydraté par litre (2). Schlœsing a montré que la décomposition des azotates peut avoir lieu sous l'influence de matières organiques. Le sucre est au nombre de ces matières; il décompose les azotates quand il éprouve la fermentation lactique. De l'eau sucrée, mêlée de fromage blanc et de bicarbonate de soude et additionnée d'un peu d'azotate, dégage de l'azote, du protoxyde et du bioxyde d'azote, il ne se produit plus d'hydrogène. Comme Reiset, il a vu les acides faire cesser cette action (3). Dubrunfaut pense pouvoir attribuer l'accident à l'absence d'une quantité suffisante de levûre : la fermentation devient lactique et ce serait cet acide qui décompose les azotates. Les premières portions d'acide hypoazotique formé par le bioxyde d'azote muteraient les *vins* et tueraient le ferment (4). Béchamp ne craignit pas de nier ce genre de décomposition par les matières organiques et de l'attribuer (5) aux microzymas!.

260. Je pourrais étendre ces exemples. — Béchamp a observé une production d'alcool dans la solution d'oxalate d'ammoniaque. Je ne m'y arrête pas (6).

Mais un mot sur d'anciennes expériences de Buchner ne sera pas inutile. Ce chimiste est un de ceux qui paraissent avoir étudié le plus grand nombre de faits analogues à ceux qui viennent de nous

(1) *Comptes rendus*. LVII, 376.
(2) *Comptes rendus*, LXVI, 177.
(3) *Comptes rendus*, LXVI, 237.
(4) *Comptes rendus*, LXVI, 275.
(5) *Comptes rendus*, LXVI, 547.
(6) Personne a étudié la *fermentation* du citrate de chaux (*Comptes rendus*, XXXVI, 197); How l'a examinée de son côté (*Journ. für praktische Chem.*, LVI, 208).

occuper. Bien loin d'en connaître la cause, il a cru voir à la fois une fermentation, et une oxydation par l'air, de tous les sels qu'il a examinés. Suivant lui les citrates, tartrates, succinates et oxalates alcalins, dissous *dans une infusion de son d'amandes*, se transforment, plus ou moins rapidement, en carbonates. Le malate de chaux peut lui-même éprouver, sous l'influence des ferments, une *combustion* lente qui le transforme en carbonate (1).

Le point le plus remarquable de ses conclusions est celui-ci : l'oxydation des sels (il ne peut pas comprendre les faits sans une intervention de l'oxygène) *est d'autant plus rapide que* LA CONSTITUTION *de l'acide organique* EST PLUS COMPLEXE. — Il faut lire d'autant plus que l'ÉQUIVALENT EST PLUS ÉLEVÉ.

On le voit, ce chimiste qui a fait de longues études sans aucune idée préconçue, son erreur le prouve, a reconnu le point si important que ma Théorie indique : la tendance des équivalents, de l'acide et de la base, à devenir égaux. Ce ne sont pas les termes mêmes de sa remarque, mais c'en est le sens bien évident.

261. Il serait, je crois, parfaitement superflu d'insister plus longtemps sur les faits ; ceux que je viens de rappeler ne peuvent laisser place au moindre doute. Je n'ai plus qu'à faire ressortir les conséquences qui en découlent ; elles sont d'une extrême importance :

1° Nous ne verrons plus dans une foule d'actions chimiques ce qu'on a cru y voir, bien à tort, une *fermentation*, c'est-à-dire une décomposition due à un corps étranger, un *ferment* (quel que soit le rôle attribué à ce corps). Les actions produites, dans une grande masse d'eau (ou d'un autre dissolvant) sont, en général, des actions de mélange, simples, qui peuvent être prévues, et calculées, par l'application de la loi relative à ces actions.

2° Peut-être devrons-nous abandonner complétement l'idée même de la fermentation, c'est-à-dire de l'intervention nécessaire d'un ferment, pour produire des décompositions chimiques, puisqu'un

(1) *Journ. de pharm.* [3], XX, 158.

grand nombre de ces décompositions peuvent, manifestement, se produire en dehors de cette intervention. La levûre semble jouer un rôle nécessaire dans la fermentation alcoolique, et j'avoue, sans aucun embarras, ne point pouvoir expliquer sans elle, AUJOURD'HUI, cette décomposition active du sucre qui engendre l'alcool et les autres produits. Mais, en présence d'une décomposition tout à fait semblable de l'acétate de soude, et autres sels, et de l'explication si complète, et si éclatante, que nous en donne ma Théorie, sans aucun besoin du ferment, personne ne me reprochera, comme une hardiesse, d'avancer que le sucre peut se dédoubler, tout autrement qu'on ne le pense, en deux parties dont l'action chimique fait naître, à elle seule, les produits, dits de la *fermentation alcoolique*.

Il serait prouvé, du même coup, que les levûres, mycodermes, etc., sont des productions contemporaines, ou même postérieures; nous verrions ainsi le complet écroulement de la théorie des ferments, si laborieuse, et toujours enveloppée de ténèbres si épaisses. Nous ne pourrions que nous réjouir de voir la science obtenir une solution si simple d'un problème encore insoluble, et nous devons appeler ce progrès de tous nos vœux.

Mais il n'est pas impossible d'admettre que la puissance capillaire des globules modifie la composition chimique des deux sucres isomères, et détermine, en même temps, leur action pour produire l'acide carbonique et l'alcool, action dont la simplicité, supposée dans le § 245, est sans doute aussi grande en réalité.

L'étude de la fermentation alcoolique doit être reprise au point de vue qui nous occupe, et il n'est guère douteux que les expériences nouvelles ne lèvent enfin les voiles dont ce phénomène, si important, reste encore entouré.

262. Ma nouvelle Théorie de la fermentation sans ferments permet d'expliquer, sans aucun doute, une opinion, encore indécise, exprimée par quelques chimistes. Un mémoire publié en 1857 contenait cette phrase :

« L'influence des matières azotées tient à leur composition, et non » à leur forme, car on opère les mêmes changements, sur la mannite

» et les sucres, avec les substances les plus diverses, et notamment » avec la gélatine, composé artificiel, dénué de toute structure orga- » nique proprement dite (1). »

Un autre travail, tout semblable, a été publié un peu plus tard (2).

Il faut dire que l'assertion sur la gélatine, bien qu'elle soit relative à des circonstances particulières, très-différentes de celles où la fermentation du raisin est toujours déterminée, est une grande hardiesse bien éloignée de l'expression véritable d'un fait. La gélatine la plus pure, celle qui a subi les plus longs traitements dans sa préparation, ne peut être considérée comme dénuée de toute structure organique proprement dite. Et d'ailleurs, les expériences ont duré dix-sept jours; aucune dissolution de gélatine ne se conserve limpide pendant ce laps de temps, à beaucoup près, surtout dans la saison indiquée, dans le mois de juin. Il s'y forme promptement des membranes parfaitement organisées, et les cellules de ces membranes peuvent fonctionner, comme les globules du ferment, avec des différences d'énergie plus ou moins grandes, suivant l'épaisseur de leurs parois.

Mais il faut reconnaître aussi combien il est facile d'expliquer la fermentation dont il s'agit, par une action de mélange, toute semblable à celles dont nous venons de parler.

263. Beaucoup de faits prouvent clairement combien la forme est importante dans certaines circonstances. Je citerai le suivant, à cause surtout de son utilité pratique :

Dœbereiner ayant remarqué l'absence de toute fermentation dans certains vins de l'Espagne méridionale, contenant beaucoup de sucre, fit une expérience pour s'expliquer cette inaction : 16 grammes de levûre, triturés avec 32 grammes de sucre en poudre, tombent en déliquescence; la levûre paraît se dissoudre, et donne un sirop homogène, presque transparent. En quatre mois, ce sirop ne subit

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], L, 325.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XXXVII, 466.

aucun changement. On peut y ajouter impunément 12 à 16 grammes d'eau. — Si l'on en met une grande quantité, le sirop devient laiteux, la levûre se dépose, et la fermentation alcoolique s'établit promptement (1).

Il y a donc un moyen simple de conserver la levûre, si l'expérience de Dœbereiner est bien exacte.

DES AUTRES FERMENTATIONS

264. 1° *Fermentation visqueuse.* Le sucre éprouve d'autres décompositions, bien différentes de celle qui constitue la fermentation alcoolique.

Ainsi, le met-on en contact avec de la levûre bouillie, pendant quelques minutes, dans l'eau? bientôt il se change en une substance visqueuse, gluante, mucilagineuse, incristallisable, et qui se précipite en ajoutant de l'acétate de plomb tribasique. — On n'a pas étudié complétement cette matière; on est seulement assuré qu'elle peut se représenter dans sa composition par du charbon et de l'eau (c'est-à-dire de l'oxygène et de l'hydrogène en proportions convenables pour les produire). Est-ce le mucilage, dont nous parlerons dans le 2e volume (composition de la betterave)? cela paraît bien probable, car on observe toujours la présence de la mannite dans cette fermentation (§ 146).

On obtient encore cette matière, sous l'influence de la protéine soluble, et incoagulable par la chaleur, des graines de la plupart des céréales.

Pendant la fermentation visqueuse, comme pendant la fermentation alcoolique, il se dégage quelquefois de l'acide carbonique pur, sans la moindre trace d'hydrogène. Mais en pareil cas, la fermentation n'est pas simple, elle est accompagnée de la fermentation alcoolique.

265. Doit-on confondre, comme le font certains auteurs, le

(1) *Journ. de pharm.* [1], I, 342.

mucilage dont il s'agit, avec la matière de la viscose (1) des vins? Je le crois, car il est bien difficile de ne pas en trouver la preuve dans les expériences que j'ai faites, et que je rapporterai en parlant de l'osmose (chap. V).

266. La fermentation visqueuse a été étudiée par Desfosses. Il crut que le sucre pur, dans l'eau, se conservait sans aucune altération, etc., etc. Il fit bouillir de la levûre de bière, et la délaya dans l'eau sucrée, à la densité 1040-1065; en peu de jours, à une température convenable, 25 à 30 degrés, la liqueur se trouble, et devient filante, comme une décoction de graine de lin. — Il se dégage de l'acide carbonique, et de l'hydrogène, pendant une douzaine de jours. — C'est surtout l'eau bouillie sur la levûre qui produit cet effet, et pourtant 100 grammes de cette eau ne contiennent que quelques centigrammes de résidu.

Le gluten produit les mêmes effets, il dégage plus d'hydrogène,

2 vol. H, 1 vol. CO^2 (pas entier),

probablement parce que la levûre donne un peu d'alcool.

La liqueur conserve une saveur douce (2). Si l'on évapore, on n'a pas de cristaux; l'alcool sépare une matière gommeuse, élastique, retenant un peu de sucre, même après de grands lavages à l'alcool.

On obtient cette matière pure en la dissolvant dans l'eau, et ajoutant de la levûre fraîche pour détruire le sucre; on filtre, on évapore à une douce température, et on l'obtient en plaques jaunâtres, demi-transparentes, d'une saveur fade, moins facilement solubles dans l'eau que la gomme arabique, et donnant, avec l'acide azotique, de l'acide oxalique sans acide mucique. D'après Desfosses,

100 de sucre produiraient 109.40 de matière visqueuse.

(1) On nomme ainsi l'état visqueux longtemps désigné par le mot *graisse*.
(2) L'auteur ne parle pas de mannite.

ACIDES PRODUITS PAR LA FERMENTATION

267. Nous avons vu comment le tartre peut donner naissance, dans le vin, à des sels contenant un acide d'un équivalent plus faible. Le sucre peut donner aussi des acides, et peut-être en forme-t-il quelquefois dans les mélasses fermentées. Le fait n'est pas prouvé, si ce n'est pour l'acide lactique.

Rien de plus facile à comprendre que cette transformation, en se reportant aux formules du sucre et de l'acide :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Sucre.}} = \underbrace{2\,C^{6}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide lactique.}} = (C^{6}H^{5}O^{5}.HO).$$

Nous verrons qu'il peut s'en produire beaucoup d'autres.

268. Suivant Boutron et Fremy, les membranes animales, en parcourant les différentes phases de leur décomposition, « deviennent » propres à former, successivement, quand on les met en contact » avec du sucre, d'abord de l'acide lactique, puis de la mannite, une » matière visqueuse, enfin de l'alcool et de l'acide carbonique.

» ... Lorsqu'on saisit le moment où la membrane peut produire » la fermentation lactique, en la mettant alors en contact avec du » sucre, on reconnaît que, dans ce cas, ce dernier est complétement » transformé en acide lactique pur... — L'air n'intervient, dans » la fermentation lactique, que pour transformer la matière animale » en ferment lactique ; mais lorsque la modification de la matière » animale est opérée, la fermentation se continue sans la présence » de l'air. »

Si le sucre produit de l'acide butyrique, c'est sans doute, sous la seule influence de la chaux. On a :

[M] $$n = \frac{180}{37} = 4.86 \text{ soit } 5.00$$

$$5\,CaO.HO + C^{12}H^{12}O^{12} = C^{8}H^{7}O^{3}.CaO + 4\,CO^{2}.CaO + 6\,HO + 4\,H.$$

Formule qui explique tous les détails de l'expérience faite sur le sucre (1).

Dans le raisin ou le vin, cette influence de la chaux ne peut se produire. Il est probable que l'acide trouvé dans le vin et qui a paru être butyrique, dérive d'une autre source, la décomposition de l'éther butyrique, par exemple.

On trouvera, sans aucun doute, un assez grand nombre de ces acides, dans les liqueurs fermentées, dans le vin plus ou moins altéré, provenant des raisins écorchés par la grêle ou un choc quelconque, ou becquetés par les oiseaux, ou piquetés par les insectes.

269. Fourcroy et Vauquelin ont observé, les premiers, dans la fermentation acide de la farine, la production non-seulement de l'acide carbonique, mais d'une quantité considérable de gaz inflammable (hydrogène) (2).

270. Cette production de l'hydrogène dans la fermentation butyrique, peut amener des résultats dont on se fera l'idée par un exemple :

« Le 14 décembre 1785, un garçon boulanger creusant dans une » masse de farine, très-sèche, à côté d'une ouverture pratiquée pour » faire tomber la farine, d'un magasin supérieur dans un inférieur, » il se fit tout à coup un ébranlement considérable, qui produisit un » nuage épais, qui fut aussitôt enflammé par une lumière attachée à » la muraille, et produisit une violente détonation.

» Ce garçon eut le visage et les bras grillés, ses cheveux furent » brûlés, et il lui fallut plus de quinze jours pour guérir de ses » blessures. Cette explosion abattit le châssis, et cassa les vitres de la » boutique qui avoisinait le magasin. Le bruit se fit entendre à une » grande distance. »

M. le comte de Morozzo, qui décrit ce fait, l'explique en disant

(1) Boutron et Fremy, *Ann. de chim. et de phys.* [3], II, 257.
(2) *Ann. du Muséum*, t. VII.

« que cette masse de farine très-sèche contenait du gaz hydrogène, » qui, s'étant dégagé tout à coup, s'est enflammé à la lumière avec » les parcelles de farine disséminées (1). »

La farine *très-sèche* recouvrait probablement une portion plus humide, où la fermentation avait lieu par l'amidon qui se comporte comme le sucre; l'hydrogène retenu dans la farine sèche, comme dans tous les corps poreux, s'est dégagé brusquement du tas éboulé, s'est mêlé avec l'air, et a produit un mélange détonant au contact du feu. M. Morozzo ne savait pas, à cette époque, comment l'hydrogène avait pris naissance, mais il l'avait bien reconnu à ses effets.

ALCOOLS NOMBREUX DANS LES FERMENTATIONS

271. La fermentation des mélasses de betteraves donne des produits nombreux. Is. Pierre et Puchot ont trouvé récemment: d'abord du bioxyde de diène (aldéhyde); ils attribuent à cette substance et à ses dérivés la plus grande part dans les causes de dépréciation des alcools de betterave. Ce bioxyde bout un peu au-dessous de + 22 degrés (2).

Après l'aldéhyde, on recueille les alcools diénique (ordinaire de vin), triénique (propylique), tétrénique (butylique), penténique (amylique). C'est le dernier qui donnerait principalement le mauvais goût aux derniers produits de la distillation (3). Sans nier cette cause, je dois faire observer que le mauvais goût tient principalement aux composés *sulfhydriques*, formés par les alcools, comme on le verra plus loin pour l'alcool ordinaire (§ 296).

Avec les alcools, les auteurs ont trouvé de l'acétate de diène (éther

(1) *Ann. de chim.*, IX, 173.

(2) Le mélange alcoolique de ce bioxyde distillé entre 65 et 75 degrés, présente la propriété de s'échauffer spontanément, de 10, 20 degrés, et plus, jusqu'à 25 degrés. L'agitation du liquide peut activer ce réchauffement, et on l'observe même dans un produit entouré de glace ou d'un mélange réfrigérant.

(3) On trouve dans les résidus de rectification des flegmes de cidre l'alcool triénique presque seul, avec le diénique : ces résidus en renferment 6 à 8 pour 100.

acétique), dont ils estiment la proportion à plus de 1/200 dans les produits du commencement des rectifications; cet acétate prendrait naissance par l'oxydation du bioxyde, qui tend à devenir acide acétique, et à s'unir, anhydre, avec le monohydrate de diène (C^4H^6O), ou par une simple transformation moléculaire du bioxyde $2C^4H^6O^2 = C^4H^3O^3.C^4H^5O$, mouvement moléculaire qui expliquerait le réchauffement spontané, la densité 0.806 devenant 0.906, condensation habituellement accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Enfin, Is. Pierre et Puchot ont reconnu un produit volatil (1).

272. La formation de plusieurs alcools, dans une même fermentation, peut être expliquée sans trop de peine. La molécule $C^{12}H^{12}O^{12}$ du glucose peut être condensée par l'effet capillaire de la levûre avant sa décomposition, elle peut l'être à divers degrés, suivant l'intensité de la force capillaire. En second lieu, ces molécules condensées peuvent être détruites de bien des manières, c'est-à-dire en donnant des alcools de plus en plus lourds et des proportions variables d'acide carbonique et d'eau. Voici les formules :

$$
\begin{array}{lll}
1^\circ & C^{12}H^{12}O^{12} & = 2C^4H^6O^2 + 4CO^2 \\
2^\circ & (C^{12}H^{12}O^{12})^3 & = 4C^6H^8O^2 + 12CO^2 + 4HO \\
3^\circ & C^{12}H^{12}O^{12} & = C^8H^{10}O^2 + 4CO^2 + 2HO \\
4^\circ & (C^{12}H^{12}O^{12})^5 & = 4C^{10}H^{12}O^2 + 20CO^2 + 12HO. \\
 & \text{etc., etc.} &
\end{array}
$$

on peut encore écrire :

$$
\begin{array}{l}
C^{12}H^{12}O^{12} = C^2H^4O^2 + C^6H^8O^2 + 4CO^2 \\
(C^{12}H^{12}O^{12})^2 = C^4H^6O^2 + 2C^6H^8O^2 + 2CO^2 + 2HO \\
(C^{12}H^{12}O^{12})^2 = C^6H^8O^2 + C^{10}H^{12}O^2 + 8CO^2 + 4HO. \\
\text{etc., etc.}
\end{array}
$$

Il n'est pas sans intérêt de montrer que le sucre inverti, considéré comme amené à l'état moléculaire supposé, § 249, produirait tous ces alcools. Nous allons le voir dans le tableau suivant où ils figurent tous, à l'exception de l'alcool penténique seul; encore peut-on expliquer la formation de cet alcool penténique; le dernier produit

(1) *Comptes rendus*, LXVI, 302.

$C^{24}H^{26}O^2$ peut se dédoubler en $C^{10}H^{12}O^2 + C^{14}H^{14}$, et le corps volatil, observé par les deux auteurs, pourrait bien être $C^{14}H^{14}$.

$$1^\circ \begin{cases} C^{12}H^{12}O^{12} - H^{12} + O^{12} = & 12CO^2 \\ C^{24}H^{24}O^{24} + H^{12} - O^{12} = & 6C^4H^6O^2 \end{cases}$$

$$2^\circ \begin{cases} C^{12}H^{12}O^{12} - H^8 + O^{16} = & 12CO^2 + 4HO \\ C^{24}H^{24}O^{24} + H^8 - O^{16} = & 4C^6H^8O^2 \end{cases}$$

$$3^\circ \begin{cases} C^{12}H^{12}O^{12} - H^6 + O^{18} = & 12CO^2 + 6HO \\ C^{24}H^{24}O^{24} + H^6 - O^{18} = & 3C^8H^{10}O^2 \end{cases}$$

$$4^\circ \begin{cases} C^{12}H^{12}O^{12} - H^4 + O^{20} = & 12CO^2 + 8HO \\ C^{24}H^{24}O^{24} + H^4 - O^{20} = & 2C^{12}H^{14}O^2 \end{cases}$$

$$5^\circ \begin{cases} C^{12}H^{12}O^{12} - H^2 + O^{22} = & 12CO^2 + 10HO \\ C^{24}H^{24}O^{24} + H^2 - O^{22} = & C^{24}H^{26}O^2 \end{cases}$$

Je ne veux point donner à ce jeu de formules plus d'importance qu'il n'en mérite, mais on voit que les mouvements moléculaires, accompagnés d'élimination d'une certaine quantité d'eau et d'acide carbonique, rendent facilement compte de la production des nombreux alcools observés.

273. En résumé, les fermentations paraissent pouvoir être expliquées d'une manière très-approchée, par deux causes distinctes :

La source la plus influente, on peut dire *la source unique des fermentations*, est celle qui résulte de la *Loi des mélanges* établie par ma Théorie générale de l'action chimique. D'après cette loi, tout composé de deux constituants dont le poids n'est pas égal, et dont la force d'union est affaiblie par la présence d'un troisième corps où ils sont tous deux solubles, est dans une rupture d'équilibre chimique où les deux constituants se rapprochent d'un simple mélange, et tendent à former des composés nouveaux, dans lesquels le poids du plus *léger* soit uni avec un dérivé du plus *pesant*, réduit à un poids égal, c'est-à-dire où le constituant, dont l'équivalent est le plus faible, soit uni avec un dérivé du deuxième constituant, dont l'équivalent est le plus fort, réduit (par degrés) à un poids égal.

J'ai donné des preuves de la vérité de ce principe, par l'explication des faits relatifs à la fermentation du bitartrate de potasse, de l'acétate de soude, du sucre en présence des azotates, etc.

Cette grande et UNIQUE cause peut être aidée, plus ou moins puissamment, par les deux causes secondaires dont nous allons résumer les effets :

1° L'influence capillaire des cellules de tous les corps globulaires ou filiformes, etc., nommés ferments. Jamais ces corps ne sont une cause directe, immédiate de la fermentation, ils sont de simples auxiliaires plus ou moins puissants, en raison de la structure et surtout de l'épaisseur de leurs enveloppes, en raison de la petitesse du diamètre de leurs tubes capillaires.

Le sucre inverti, considéré comme formé de deux éléments isomériques $C^{12}H^{12}O^{12}$, est un simple mélange, même avant la dissolution dans une grande quantité d'eau ; l'action des deux constituants, glucose et chylariose, resterait presque nulle, puisque leur poids *absolu*, leur équivalent est le même (?) ; la levûre de bière est d'une *épaisseur convenable* pour rendre leur action très-prompte, sans doute en combinant le glucose avec son poids d'eau :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 180 = 20\,HO. \qquad C^{12}H^{12}O^{12}.(HO)^{20} = 360.$$

ce qui permet l'équation :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{360}{180} = 2.00.$$

$$\underbrace{\underset{360}{2\,C^{12}H^{12}O^{12}}}_{\text{Chylariose.}} + \underbrace{\underset{360}{C^{12}H^{12}O^{12}(HO)^{20}}}_{\text{Glucose hydraté.}} = \underset{264}{12\,CO^2} + \underset{276}{6\,C^4H^6O^2} + \underset{180}{20\,HO}$$

équation sur laquelle je n'insiste pas, ne pouvant l'appuyer jusqu'à présent d'aucune preuve expérimentale, mais qui rend bien simplement compte du phénomène important qui nous occupe. (Peut-être trouverait-on plus naturel d'admettre l'hydratation du chylariose, et non celle du glucose ; le résultat demeurerait le même.)

Non-seulement les cellules de levûre peuvent amener l'hydratation de l'un des deux sucres ; mais la même puissance capillaire détermine l'action chimique des deux sucres *après* cette modification de l'un d'eux, et la transformation en alcool et acide carbonique, nommée fermentation.

C'est par leur épaisseur que les cellules de levûre agissent : leur forme générale n'a aucune influence ; de globulaires, elles peuvent devenir cylindroïdes, et continuer de produire la fermentation alcoolique, suivant l'importante observation de A. Trécul et d'autres observateurs (1). Il suffit que leur capillarité demeure la même pour produire les mêmes effets.

La fermentation peut être développée, d'après Béchamp, par la craie de Sens ou de toute autre origine, à cause de l'existence de « toute » une génération d'organismes beaucoup plus petits que tous ceux » que nous connaissons. » La fermentation donne à la fois de l'alcool et des acides lactique et butyrique en même temps que des gaz acide carbonique et hydrogène.

	Acide carbonique.	Hydrogène.
Le 25 mai.....	3	97
Le 27 juillet.....	18.5	81.5
Le 20 août.....	16	84

On obtient même du gaz des marais et de l'acide heptédique (caproïque) (2).

2° L'influence de certaines matières solubles. Il est clair que ces matières peuvent changer l'équivalent chimique de l'un des deux corps en présence, et déterminer une action chimique spéciale. Ce n'est plus une fermentation, dans le sens restreint donné à ce mot ; il n'y a plus de ferment proprement dit, mais il y a une action ordinaire, plus ou moins prononcée, mais en général faible.

La fermentation, dite *ammoniacale*, est presque toujours, sinon toujours, due à une décomposition de ce genre.

Réduite à ces termes, la fermentation rentre dans le cadre général des actions chimiques : les ferments peuvent être des auxiliaires dont l'influence n'a rien au delà de la capillarité ; cette influence peut atteindre, en certains cas, la limite de l'action chimique, et si elle fait varier les produits de cette action entre les mêmes corps, cela tient uniquement aux différentes dimensions des corps microscopiques nommés ferments.

(1) *Comptes rendus*, LXXV, 98
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XIII, 103.

274. Si les cellules de levûre fonctionnent en raison de leurs dimensions capillaires, d'autres cellules de mêmes dimensions doivent pouvoir les remplacer pour produire la fermentation alcoolique. C'est ce qui a été mis en évidence par les élèves de l'école où les ferments spéciaux ont été causes de tant d'erreurs :

Deux de ces élèves, Lechartier et Bellamy, suspendent des fruits (poires, pommes, cerises, groseilles, citrons, nèfles, châtaignes, blé, lin, pommes de terre) dans une éprouvette à pied communiquant par un tube avec une éprouvette renversée, pleine de mercure sur la cuve. Il les abandonnent à eux-mêmes, et observent leurs transformations. L'oxygène de l'atmosphère limitée autour du fruit est absorbé ; après cette absorption un dégagement régulier d'acide carbonique a lieu, puis un temps d'arrêt suivi d'un nouveau dégagement de plus en plus rapide ; et finalement le fruit, dont la couleur ne change pas, présente des rides, sans humidité visqueuse. On peut le réduire promptement en pulpe et en extraire de l'alcool.

Deux poires pesant ensemble 282 grammes, conservées ainsi du 12 novembre au 29 juillet, plus de huit mois, avec du chlorure de calcium au fond des éprouvettes, ont donné

Gaz acide carbonique	1762 c.c.
Alcool	$2^{gr},62$

Leur odeur et leur consistance étaient celles des poires blettes. Elles avaient perdu 134 grammes d'eau, mais il leur en restait encore 69/100 de leur poids.

« Des observations microscopiques faites à différentes distances » du centre n'y ont pas fait découvrir de ferment alcoolique. »

Le dégagement d'acide carbonique a été « complétement nul » du 8 avril au 19 juillet. Les auteurs font remarquer « que l'existence » du ferment dans les poires leur paraît incompatible avec la cessa- » tion de toute activité pendant un intervalle de temps aussi consi- » dérable. » Rien de plus clair.

D'autres expériences, très-nombreuses, les ont conduits aux mêmes conclusions (1).

(1) *Comptes rendus*, LXXV, 1203, et LXXIX, 949 et 1006.

Fremy a obtenu des résultats tout à fait semblables, et il en conclut que « le ferment alcoolique peut se présenter sous les formes les plus diverses » (1).

278. Tous ces faits donnent à notre Théorie l'appui le plus incontestable.

Parmi ces ferments solubles, *indirects* (!), etc., nous devons citer :

La *diastase*, extraite de l'orge germée ; elle saccharifie l'amidon.

L'*émulsine* des amandes ; elle change l'amygdaline en essence d'amandes amères.

La *pepsine* de la muqueuse stomacale ; puissante pour dissoudre la viande musculaire.

La *ptyaline* de la salive ; très-analogue à la diastase.

On isole tous ces corps par divers procédés ; voici l'un des plus employés :

Par exemple pour la pepsine, on hache la muqueuse débarrassée de la membrane musculaire et on la fait digérer à $+35^{\circ}$ avec de l'acide phosphorique étendu à 1/20. On filtre et on précipite, par l'eau de chaux, du phosphate basique $(CaO)^3$, uni à la pepsine. On ajoute avec précaution assez d'acide phosphorique pour amener ce phosphate à l'état neutre $(CaO)^2$ cristallin. Celui-ci cède facilement la pepsine à l'eau de lavage.

C'est cette matière ainsi obtenue, dont l'activité est si grande : de la viande hachée délayée dans de l'eau pepsinée, chauffée à $+30$ ou 40 degrés, se dissout rapidement. On l'administre aux personnes dont l'estomac a perdu son énergie.

On ne connaît exactement la composition d'aucune de ces substances, il est très-difficile de les obtenir pures ; mais telles quelles, on est frappé de leur puissance : 1 de diastase peut dissoudre 2000 d'amidon, etc... Toutefois cette puissance même n'est pas connue dans son essence, à beaucoup près. Quand les 2000 d'amidon ont éprouvé la saccharification ils sont changés non pas totalement en

(1) *Comptes rendus*, LXXV, 976 et 1060.

sucre, mais en sucre (glucose) et dextrine, à équivalents inégaux. La dextrine pouvant elle-même se changer en glucose, une addition de diastase devrait achever cette saccharification; il n'en est rien, le mélange résiste.

276. La diastase ne serait pas un produit régulier, d'après Dubrunfaut; ce serait un dérivé de la maltine altérée par les procédés de préparation. L'auteur appelle maltine un produit extrait du malt, « non encore amené à un état de pureté absolue », mais différant assez, par ses caractères physiques et chimiques, de la diastase, pour mériter un nom nouveau. Ce corps forme un composé insoluble avec l'acide tannique, doué des mêmes propriétés actives, et ces propriétés sont telles qu'*une partie de maltine liquéfie* 100 *à* 200 *mille fois son poids de fécule* (convertie d'avance en empois). L'orge germée, de bonne qualité, en renferme au moins un centième, c'est-à-dire dix fois ce qui est utile à la confection de la bière. On pourrait en recueillir les 9/10 et les faire servir à d'autres usages. Cette maltine est facile à obtenir. On prépare une infusion aqueuse concentrée d'orge germée et on la mêle avec 2 volumes d'alcool à 90 centièmes. La maltine est précipitée en flocons.

Le liquide filtré peut offrir un autre produit : en y ajoutant de l'alcool, on obtient la séparation d'un sirop, adhérent aux flacons, soluble en toutes proportions dans l'eau, optiquement neutre, contenant 3 ou 4 centièmes d'azote, et doué du pouvoir *glucosant* de la diastase (1 partie transforme 2000 de fécule), non par lui-même, mais par le mélange d'un peu de maltine.

En résumé 1000 parties de malt contiendraient :

Matière azotée inactive, séparable par la chaleur.....	5
Matière brune, fort active.....	10
Matière optiquement neutre active au degré de la diastase...	15

La maltine existerait dans toutes les céréales crues, et dans les eaux potables (1).

Je souhaite à l'auteur une prompte confirmation de ses résultats.

(1) *Comptes rendus*, LXVI, 274.

Tout ce qui touche à ces composés est donc aujourd'hui même encore très-obscur; j'ai dû en dire quelques mots, mais je ne puis insister davantage pour ne pas imposer au lecteur une fatigue malheureusement inutile.

277. Il nous reste à constater une seconde fois le phénomène étrange de l'inaltérabilité d'une partie plus ou moins considérable des sucres, en présence d'une levûre même très-active. Nous avons déjà signalé ce phénomène (§ 217); on a cru pouvoir attribuer le fait à tel ou tel sucre; ainsi le chylariose liquide, réducteur, ne serait pas fermentescible en entier; il en échapperait 1/10 environ qui résiste à la fermentation. Le fait s'observerait avec les fruits à noyau (1).

Plus tard le même auteur semble attribuer l'inaltérabilité à une variété de glucose, et ce glucose qui échappe à la fermentation a été trouvé en centièmes :

Suc d'agave	0.0
Cidre	0.4 à 0.8
Vin	0.4 à 0.8
Mirabelles	1.2 à 1.9
Zwetschen (prunes d'Alsace)	0.6 à 0.7 (2).

Ce sujet reste des plus obscurs et nécessite des études nouvelles très-attentives.

278. Il y a toute une série de corps dont la présence dans les fermentations alcooliques des *jus sucrés* est, comme nous l'avons vu tout à l'heure, incontestable : ce sont des alcools différents de l'alcool ordinaire. Ces composés ne se produisent jamais en proportion notable, mais leurs propriétés modifient celles des *produits de distillation*, par eux-mêmes, ou par leurs dérivés (oxydation, éthérification, etc.), avec assez d'étendue pour exiger une étude dont il faut nous occuper avant d'aller plus loin.

Ce point est important et nécessite quelques explications. On

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], VI, 256.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XI, 434.

doit à Philipps Taylor la première indication de l'existence de produits analogues à l'alcool du vin, non pas comme la partie vineuse du cidre, de la bière, ou des autres liqueurs fermentées, laquelle est absolument identique à celle du vin et n'est autre chose que l'alcool *ordinaire* dont nous venons de parler, mais analogues par l'ensemble de leurs propriétés, tout en offrant une autre composition atomique.

L'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, est une combinaison d'un carbure C^4H^4 avec de l'eau H^2O^2. — L'oxygène le change en aldéhyde $C^4H^4O^2$, puis en acide acétique $C^4H^4H^4$. — Par les acides on en tire de l'éther C^4H^6O, et des éthers composés comme l'éther acétique C^4H^6O, $C^4H^3O^3$, etc.

Dumas et Péligot ont montré que l'*esprit de bois* signalé par Taylor, comme analogue à l'*esprit de vin*, est en effet un liquide comparable à l'alcool dans presque toutes les circonstances possibles, sinon dans toutes (1). Ainsi ce liquide est formé d'un carbure C^2H^2 (analogue au carbure C^4H^4) et de la même quantité d'eau H^2O^2 unie à C^4H^4 dans l'alcool de vin. L'oxygène change ce liquide en un corps $C^2H^2O^4$, acide monédique (l'acide des fourmis ou acide formique), semblable à l'acide diédique (acétique) ; les acides peuvent en faire découler un éther C^2H^6O, analogue à l'éther ordinaire, et des éthers composés tout à fait semblables à ceux dont l'alcool du vin est la source. L'analogie est des plus évidentes et on continue d'appeler ce liquide alcool du bois, ou *esprit de bois* (ou *alcool méthylique*, *monénique*, etc).

On connaît aujourd'hui plusieurs alcools unis les uns aux autres par les mêmes relations générales. Ces alcools diffèrent les uns des autres par le carbure d'hydrogène qu'ils contiennent, C^2H^2, C^4H^4, C^6H^6, etc. Mais ce carbure est encore formé du même nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène, et de plus, il renferme toujours un certain nombre de fois C^2H^2. Ainsi l'alcool ordinaire du vin, $C^4H^6O^2$, contient le bicarbure C^4H^4, qui revient à deux fois C^2H^2, carbure de l'esprit de bois, et semble n'être qu'un produit de la con-

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LVIII, 5.

densation de ce dernier. De même l'alcool triénique (propylique) renferme un carbure C^6H^6, qui représente trois fois C^2H^2, et paraît être le résultat d'une triple condensation de ce carbure, etc. Tous ces alcools dériveraient donc du carbure C^2H^2, plus ou moins condensé et toujours uni à 2HO. Leur analogie est donc très-grande.

En outre, tous ces alcools produisent, dans les mêmes circonstances, des résultats dont l'analogie diminue à mesure de cette condensation, et à l'égard desquels les chimistes n'avaient pu établir une règle certaine. J'ai donné cette règle par la découverte de ma Théorie, dont la certitude et la généralité sont absolues.

Maintenant ces considérations théoriques restent-elles des abstractions, ou bien trouvent-elles dans le sujet qui nous occupe une application pratique? Elles sont d'une grande importance dans l'étude des vins de toute nature, car l'expérience a prouvé que les séries, ou familles, de corps analogues, dont nous établissons l'existence dans nos laboratoires, présentent en général une réunion de tous leurs membres dans les mêmes circonstances naturelles. Et par conséquent, lorsque nous voyons l'alcool ordinaire apparaître dans la fermentation du raisin, nous devons nous attendre à rencontrer en même temps tous les autres alcools mêlés avec lui, non pas en égale proportion, mais en doses appréciables, et dérivant de la même source (le sucre de raisin).

Cette règle se vérifie de jour en jour pour le vin : Ainsi, la fermentation du glucose (1), qui produit l'alcool ordinaire, y donne toujours lieu à la formation de l'alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2$. Balard a prouvé directement son existence dans le vin, en examinant avec soin les produits de la distillation en grand (2).

Chancel, en examinant l'huile des marcs de raisin, y a trouvé plus de moitié d'alcool propylique $C^6H^8O^2$. Cet alcool triénique (propionique, etc.) prend-il naissance dans la fermentation alcoolique? Wurtz a examiné la question en distillant *ad hoc* 20 litres d'huile

(1) Le nom de *glucose* est un barbarisme véritable, auquel on s'est trop habitué malheureusement.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XII, 294.

de betterave (*Distillation*, 2e volume) et n'en a pas trouvé trace (1). De son côté, Faget parvint à extraire, des mêmes huiles, l'alcool hexénique (caproïque, etc.), $C^{12}H^{14}O^2$ (2).

Plus tard, Wurtz a établi que l'alcool amylique est toujours mêlé d'alcool tétrénique (butyrique), $C^8H^{10}O^2$ (3).

Récemment, Is. Pierre et Puchot ont prouvé par des expériences nombreuses que la fermentation des mélasses produit un grand nombre d'alcools (4).

Les liqueurs fermentées, en général, renferment donc, au moins, huit ou dix alcools : à la vérité, la proportion de ces corps est extrêmement faible ; mais elle n'est pas négligeable, surtout pour le consommateur, ces liquides ayant une saveur et une odeur très-différentes de celles de l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, quoiqu'ils ne se trouvent dans le liquide qu'en proportions très-faibles.

DE L'ALCOOL ORDINAIRE OU ALCOOL DE VIN

279. Sa composition est on ne peut mieux connue ; la voici :

	En centièmes.	En nombres entiers les plus simples.	En équivalents chimiques.	
Carbone.....	52.17	12	24	C^4
Hydrogène.....	13.05	3	6	H^6
Oxygène.....	34.78	8	16	O^2
	100.00	23	46	

La formule brute $C^4H^6O^2$ peut être décomposée rationnellement en $C^4H^4 + H^2O^2$; C^4H^4 n'est autre chose que la partie la plus éclairante du *gaz de l'éclairage* ou le *bicarbure d'hydrogène*, et H^2O^2 représente de l'*eau ;* c'est-à-dire que l'alcool pur doit être envisagé comme un composé de bicarbure et d'eau. Nous avons vu plus haut comment la nature de l'alcool se rattache à celle du sucre, dont il dérive par la fermentation (§ 198).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLII, 133.
(2) *Comptes rendus*, XXXVII, 730.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLII, 129.
(4) *Comptes rendus.* LXVI, 302 et *Ann.* [4], XXII, 234.

La formation de l'alcool par le diène et l'eau paraît dégager, en moyenne, 327 500 calories pour l'équivalent (1).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ALCOOL

280. L'alcool est plus léger que l'eau : sa densité, rapportée à celle de l'eau, prise pour unité, à la température du maximum, est

à 0°	0.8069
+ 4° (maximum de densité)	0.8050
+ 10°	0.7988
+ 15°	0.7947
+ 20°	0.7910
+ 25°	0.7864
+ 30°	0.7822
+ 78°,41	0.7389

Le coefficient de compressibilité de l'alcool est 0.00004, d'après le calcul, et 0.00007, d'après l'expérience, par atmosph. (A. Dupré) (2).

A la température de + 20 degrés, d'après Graham, l'alcool absolu possède une capillarité relative au verre assez faible pour couler presque aussi vite que l'eau, dans un même tube. Lorsque l'eau ne demande pas plus de 470 secondes, l'alcool en exige 562, ou à très-peu près, 6 pour 5. Chose remarquable, une addition d'eau dans l'alcool forme un mélange bien plus lent à couler que l'alcool seul. Au lieu de 562 secondes, il en faut 1310 quand le mélange est formé avec 6 équivalents d'eau. (Voy. § 289.)

On a essayé d'utiliser cette propriété pour l'analyse des alcools faibles (vins, etc.) ; jusqu'à présent on n'a pas réussi (3).

Duclaux a cherché, par de nouvelles études, à faire adopter ce moyen d'analyse. Un compte-gouttes, formé d'une pipette de 5 centimètres cubes, terminée à sa partie inférieure par un orifice du diamètre nécessaire pour obtenir des gouttes d'eau de 50 milligrammes, fournit avec les liquides alcooliques un nombre de

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], VI, 390.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], I, 143.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 284.

gouttes déterminé par la richesse alcoolique et la température de l'expérience. Je citerai seulement trois exemples :

TITRE alcoolique.	TEMPÉRATURES.			
	+ 5°	+ 10°	+ 15°	+ 20°
0	98	99	100	101
10	140.5	142.5	145	147.5
90	258	258.5	259	260

Ils suffisent pour donner l'idée des différences produites par l'alcool.

Les résultats sont toujours comparables à l'air pur; mais dans l'air des caves, où des vapeurs alcooliques sont répandues, le nombre des gouttes varie : la vapeur alcoolique absorbée par chaque goutte accélère sa formation, et cause des erreurs indiquées par le tableau suivant :

	DANS LES VAPEURS D'ALCOOL, A :								
	0c. (eau)	5c.	10c.	15c.	20c.	25c.	35c.	70c.	90c.
nombre des gouttes :	100	101	102	103	104	105	108	112	116.

Je dois renvoyer, pour les considérations théoriques, au Mémoire de l'auteur (1).

281. La dilatation de l'alcool est utile à connaître : j'en ai fait l'étude avec les plus grands soins, et j'ai trouvé qu'elle peut être représentée, de 0° à + 35°, par l'équation :

$$D = at - bt^2 + ct^3,$$
$$a = 0.001097237$$
$$b = 0.0000003131088$$
$$c = 0.000000026458$$

Cette équation donne :

0°	0.00000000
+ 5°	0.00548168
10°	0.01096761
15°	0.01647742
20°	0.02203190
25°	0.02764872
30°	0.03335216
35°	0.03915424

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXI, 382.

La capacité calorifique élémentaire de l'alcool croît avec une très-grande rapidité. Hirn a donné la formule :

$$G = 0.42291912 + 0.0054814903\ t - 0.00003966255\ t^2 + 0.000000020246461\ t^3.$$

d'après laquelle il faut 61,54 calories pour porter 1 kilogramme d'alcool de zéro à 100 degrés; Regnault a trouvé 68,179.

A + 30 degrés, la capacité est moitié de celle de l'eau; à 160 degrés, elle la dépasse (1).

L'alcool ne peut être solidifié ou gelé par les plus grands froids. Une température de 90 degrés au-dessous de zéro le rend seulement épais et huileux. C'est à lui que le vin doit de résister à la congélation pendant l'hiver; il faut au moins 6 degrés de froid pour que la partie aqueuse du vin commence à former de la glace.

L'alcool bout, comme nous l'avons déjà dit, à + 78°,41, sous la pression normale de 0m,760.

La chaleur latente de vaporisation de l'alcool est, d'après A. Dupré, 208.3 à la température d'ébullition, 78°,41, où la densité de la vapeur est 1.5895.

Regnault avait trouvé 214.05; Favre, 208 (2).

282. L'alcool possède un pouvoir rotatoire magnétique très-sensible; de la Rive l'a trouvé de 0.877 (3). Il diminue avec la température à peu près comme la densité.

283. Il offre un indice de réfraction assez grand. Croullebois a déterminé cet indice pour les diverses raies du spectre; il est intéressant de le comparer avec ceux d'autres alcools. Voici ce que ce physicien a trouvé (4) :

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], X, 84.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], III, 89.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXII, 15.
(4) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXII, 149.

RAIES.	ALCOOLS.		
	Monénique (méthylique.)	Diénique (ordinaire.)	Penténique (amylique.)
B.....	1.3349	1.3610	1.4151
C.....	1.3352	1.3622	
D.....	1.3364	1.3637	1.4181
E.....	1.3387	1.3662	
F.....	1.3404	1.3680	
G.....	1.3432	1.3719	
H.....	1.3479	1.3754	1.4340

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ALCOOL

284. L'alcool peut traverser un tube de verre porté au rouge (ramollissement, 800° ?) sans décomposition complète. Enfermé dans un tube et chauffé vers 500°, il est entièrement décomposé. Le tube contient des gaz à 40 atmosphères. L'auteur n'a pas attribué aux actions des premiers produits ce qui leur est dû bien spécialement (1).

Vers 600°, la décomposition commence, une partie se divise en diène et eau, $C^4H^4 + 2\,HO$; ces deux corps donnent promptement :

[M] $$n = \frac{28}{9} = 3.11$$

$$3\,HO + C^4H^4 = C^2H^2O + C^2H^3 + 2\,HO.$$

Les deux corps C^2H^2O et C^2H^3 se condensent en $C^4H^4O^2$ et C^4H^6.

A une température plus haute, le bioxyde de diène $C^4H^4O^2$ (aldéhyde) donne $C^4H^2 + 2\,HO$.

Le dibène C^4H^2 (acétylène) se condense et produit C^8H^4, $C^{12}H^6$, etc.

D'un autre côté, les deux corps $C^4H^4O^2 + C^4H^6$ donnent :

[M] $$n = \frac{44}{30} = \frac{22}{15}$$

$$22\,C^4H^6 + 15\,C^4H^4O^2 = 16\,CO + 16\,C^2H^4 + 2\,C^8H^8 + 7\,C^{12}H^6 + 14\,HO + 56\,H.$$

On peut écrire ainsi :

$$\begin{aligned} &= 16\,CO + 11\,C^2H^4 + 56\,H. \\ &+ 14\,HO + 2\,C^8H^8. \\ &\qquad\quad + 7\,C^{12}H^6. \end{aligned}$$

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 153.

D'autres actions tertiaires, etc., ont encore lieu, ce qui permet de comprendre comment les produits de l'action de la chaleur sont si nombreux, condition inexplicable sans le secours de notre Théorie.

285. Un des principaux caractères de l'alcool vient de l'action que l'oxygène peut lui faire subir : à la température ordinaire, il le change en vinaigre ; à des températures élevées, il le brûle et le transforme en produits gazeux. Dans les deux cas, cette action mérite une grande attention, parce que l'air, où l'oxygène se trouve libre et dans la proportion d'un cinquième en volume, exerce avec beaucoup plus de rapidité, les mêmes effets que l'oxygène pur, et les exerce énergiquement, même sur le vin, malgré la grande quantité d'eau mêlée à l'alcool.

Tout le monde sait que le vin se change aisément en vinaigre ; mais le changement n'est pas immédiat, comme on le croit généralement. Le vin forme d'abord des produits intermédiaires et ne devient vinaigre qu'après une action successive et complète de l'oxygène. Le premier produit formé est, en apparence, l'*aldéhyde* de Dœbereiner, ainsi nommé parce qu'il est de l'alcool déshydrogéné. L'aldéhyde absorbe encore de l'oxygène et forme l'*acide acétique*, base essentielle du vinaigre. Examinons, en détail, ces diverses transformations :

La manière la plus simple d'obtenir l'aldéhyde consiste à suspendre un fil de platine de demi-millimètre de diamètre et 30 centimètres de longueur, tourné en une spirale de 6 à 8 millimètres de diamètre, et passé un instant dans une flamme, au milieu d'un vase plein d'air et de vapeur alcoolique aqueuse. Dans ces conditions, le platine refroidi se réchauffe à un rouge plus ou moins vif : il s'entoure d'une auréole phosphorescente bien visible dans une pièce obscure, et il se produit aussitôt de l'aldéhyde :

M $n = \frac{46}{8} = 5.75$, soit même 6

$$6\,O + C^4H^6O^2 = C^4H^4O^2 + 2\,HO + O^4 \qquad (a).$$
$$C^4H^4O^4 + 2\,HO + O^2 \qquad (b).$$
$$C^4H^2O^2 + 4\,HO \qquad (c).$$

On le voit, trois actions peuvent se produire : les deux premières sont presque également faciles, aussi les observe-t-on dans tous les cas; la troisième n'a pas encore été reconnue, mais elle le sera lorsqu'une analyse plus attentive aura été faite.

Ce que fait le platine, d'autres corps osmotiques ou poreux le produisent; les copeaux de hêtre, employés pour fabriquer le vinaigre, jouent le même rôle.

Tout le monde sait encore que l'alcool est inflammable : pur, il brûle avec une flamme éclairante. On le comprend lorsqu'on connaît sa composition : la flamme devient de plus en plus pâle, à mesure de l'addition de l'eau, et disparaît quand l'eau forme les 6/10 du mélange, ce qui a lieu pour les petites eaux-de-vie, et à plus forte raison pour le vin. La température a une influence marquée sur la production de la flamme, parce que la chaleur augmente le rapport de l'alcool à l'eau dans les vapeurs *prêtes* à s'enflammer. La combustion complète produit de l'eau et de l'acide carbonique :

$$C^4H^6O^2 + O^{12} = \underset{(4CO^2)}{C^4O^8} + \underset{(6HO)}{H^6O^6}.$$

Cette inflammabilité de l'alcool et la facilité de sa réduction en vapeurs le rendent très-dangereux. Sa vapeur, mêlée d'air, constitue des mélanges dont l'inflammation est instantanée et produit des explosions de la plus grande violence. C'est ce qui rend les esprits-de-vin si redoutables dans un incendie. A ce sujet on doit ne pas oublier que la vapeur de l'alcool est très-lourde : presque trois fois autant que la vapeur d'eau. En effet, tandis que la vapeur d'eau pèse 0,622 du poids de l'air, la vapeur d'alcool pur pèse 1,6133 d'après l'observation de Gay-Lussac. Le calcul donne 1,593 du même poids. Aussi, dans le maniement des spiritueux, doit-on éviter de placer des lumières en bas de tous les lieux ou de tous les vases qui renferment des vapeurs abondantes. Dans ces conditions l'explosion et l'incendie seraient imminents.

La combustion de 1 gramme d'alcool, donne 7184 calories, d'après Favre; et un peu moins de 7000, d'après Berthelot.

Pour 1 litre de vapeur, c'est 15059 calories (1).

286. L'oxygène des corps dits *oxydants* peut en être extrait par l'alcool avec une grande énergie; l'acide azotique, l'acide chromique, le permanganate de potasse, etc. lui cèdent tous leur oxygène, même à la température ordinaire. On a fait l'étude de ces actions et des produits nombreux qui en résultent, sans pouvoir en connaître la véritable marche, tant les idées admises sont peu propres à faire suivre pas à pas le développement d'une action chimique quelconque. Notre Théorie seule permet d'obtenir cet important résultat et de mettre un terme aux hésitations inévitables des chimistes, surtout de ceux qui ont pris pour devise le titre illusoire de la *chimie* NOUVELLE.

Je citerai un seul exemple : l'action de l'acide azotique. .

Voici l'extrait textuel d'un des meilleurs ouvrages à ce sujet : « La » réaction est très-complexe; il se produit de l'éther azotique et de » l'éther azoteux en même temps qu'une partie de l'alcool est oxydée » à divers degrés en fournissant de l'aldéhyde, de l'acide acétique, » de l'acide formique, de l'acide oxalique, de l'acide saccharique, » du glyoxal, de l'acide glyoxylique, de l'acide glycolique, de l'acide » carbonique. » — Ouf! peut-on s'écrier, la réaction est en effet très-complexe!

Mais parle-t-on scientifiquement en disant « la réaction »? Est-il bien certain que tous ces produits résultent de « la réaction » et non de plusieurs réactions? — N'est-il pas évident que des actions successives ont lieu pour produire de si nombreux composés? — Comment démêler ces actions successives? La *chimie nouvelle* est caractérisée à cet égard par la plus profonde impuissance. La preuve en est donnée de cent manières; elle est d'une évidence incontestable dans l'exposé, donné par le même auteur, des circonstances de « la réaction ».

« Cette oxydation de l'alcool, dit-il, s'opère très-bien en super- » posant dans un vase étroit et profond des couches successives

(1) *Ann de chim. et de phys.* [4], I, 206.

» d'acide azotique fumant, d'eau et d'alcool à 80 degrés, et abandon-
» nant pendant quelques jours à une température de 20 degrés. »

Ainsi « la réaction » est une simple « oxydation de l'alcool » ; *en un seul temps*, sans doute? Mais comment trouve-t-on dans ce seul temps et à la fois :

1° De l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, alcool très-peu modifié, et de l'acide carbonique C^4O^8, alcool tout à fait brûlé? — 2° de l'acide saccharique dont la molécule correspond à trois molécules d'alcool condensées en une seule, etc., etc.? — Et quelles proportions d'alcool et d'acide convient-il d'employer?

Pour un esprit droit, la *chimie nouvelle* ne fait AUCUNE RÉPONSE à ces questions.

287. Notre Théorie permet de marcher d'un pas sûr dans ce labyrinthe. Elle nous apprend d'abord à bien préciser les conditions expérimentales : ou l'action est *de contact*, ou elle est *de mélange*. Si nous examinons, il est facile de comprendre que la dernière seule est possible. On peut la produire sans aucun trouble en refroidissant les deux corps, aussi fortement qu'il est nécessaire, pour pouvoir les mêler sans action immédiate. Pour l'acide fumant et l'alcool absolu, c'est dans le mélange réfrigérant le plus puissant qu'il faut agir, acide carbonique solide et éther; on verse l'acide dans l'alcool, à cette basse température et très-lentement, puis on laisse monter à la température ordinaire (avec les précautions connues). On peut être sûr ainsi d'obtenir l'action :

M $$n = \frac{63}{46} = 1.3695, \text{ soit } 1,4 \text{ ou } \frac{14}{10}.$$

$$14C^4H^6O^2 + 10AzO^5HO = 14C^4H^4O^2 + 6AzO^3 + 38HO + 4AzO.$$

C'est-à-dire un *produit unique*, dérivé de l'alcool, le bioxyde de diène (aldéhyde), premier degré d'oxydation, et deux dérivés de l'acide azotique, l'acide azoteux et le protoxyde d'azote, produits tous deux par une simple désoxydation. Il ne peut se produire autre chose. L'expérience vérifie cette indication théorique, et « la réaction », loin d'être « *très-complexe* », est une action simple,

logique, conforme à toutes les prévisions du bon sens. (AzO^3 et AzO, en agissant l'un sur l'autre, donnent AzO^2, etc.)

Les autres produits peuvent être obtenus, sans aucun doute, mais par les actions successives d'*excès d'acide azotique* sur le premier produit, sur l'aldéhyde, le seul qui résulte de l'*action réelle* entre les deux corps.

Ces actions successives peuvent être étudiées comme la précédente : nous ne pouvons ici donner tous les détails, mais nous pouvons le dire, les autres corps dérivent, non pas de l'alcool, mais de l'aldéhyde, et, par conséquent, d'*actions étrangères à celles de l'alcool et de l'acide azotique.*

288. Réciproquement l'aldéhyde peut être ramené à l'état d'alcool : on obtient cette hydrogénation par l'alliage de sodium et de mercure. L'aldéhyde étendu d'eau doit être fortement refroidi ; en outre, pour éviter sa conversion en résine par la soude, il faut ajouter peu à peu de l'acide chlorhydrique pour entretenir la liqueur acide. On soumet à la distillation jusqu'à siccité ; le premier produit, mêlé de carbonate de potasse anhydre, donne une couche d'un liquide où se trouve *une quantité notable d'alcool.* Une seconde distillation le donne presque pur ; une troisième, avec $KO.CO^2$ ou BaO, achève de le purifier. Il a l'odeur de $C^4H^6O^2$, son point d'ébullition, la propriété de former $C^4H^5KO^2$ avec le potassium en dégageant H, celle de produire C^4H^5I bouillant à 72°-73° et composé à très-peu près des éléments de ce corps, donnant en outre avec le $C^4H^5KO^2$, formé d'abord, l'action connue

$$C^4H^5KO^2 + C^4H^5I = IK + \underbrace{2C^4H^5O}_{\text{Éther.}}$$

ensemble de faits suffisant pour lever les doutes (Wurtz). L'auteur se demande pourquoi les autres sources d'*hydrogène condensé* (naissant), zinc et acide sulfurique, etc., ne produisent pas la même transformation. S'il voulait bien effectuer les calculs indiqués par ma Théorie, son étonnement cesserait (1).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], II, 438.

Les deux propriétés de l'alcool dont nous devons encore faire mention sont les suivantes :

289. L'alcool et l'eau nous offrent une action chimique réciproque et assez intense. Leur mélange est toujours suivi d'une contraction ou diminution de volume fort importante. Ainsi, 1 litre d'alcool pur et 1 litre d'eau bien mêlés ne donnent pas 2 litres (Réaumur, *Mémoires de l'Académie*, 1733, p. 168).

Rudberg a publié le tableau de cette contraction, d'après les densités données par Gay-Lussac et Tralles (1).

En publiant ses résultats, j'avais écrit : malgré l'habileté de l'auteur, je dois attirer l'attention sur une erreur que je crois possible. Le maximum me semble exister, d'après ma Théorie,

non pas pour 6 équivalents d'eau,	54	d'eau et	46	d'alcool,
mais pour 5	—	—	45	—	46	—
et même exactement 5.11	—	—	46	—	46	—

on n'en est pas loin; mais on se rapprochera davantage de ce mélange en renouvelant les expériences avec des corps plus purs.

Pouillet a calculé le tableau plus complet d'après les densités déduites des titres alcoométriques de Gay-Lussac (2).

Ruau en a donné un tableau presque identique d'après les mêmes données (3). Baumhauer a donné des résultats très-peu différents en s'appuyant sur de nouvelles expériences faites par lui et Van Moorsel (4).

Je ne crois pas la formule, employée par ces quatre auteurs, tout à fait exacte; j'ai fait usage d'une autre formule, et je donnerai le tableau des contractions, pour tous les degrés alcoométriques, dans le chapitre V, *Alcoométrie*.

290. Les quantités en poids d'alcool et d'eau dont la contrac-

(1) *Ann. der Phys. und Chem.*, VII, p. 434, 1828.
(2) *Mémoires de l'Académie*, XXX, 350.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIII, 350.
(4) *Mémoires de l'Académie d'Amsterdam*, 1860.

tion est la plus grande sont, d'après ce tableau, 46 d'alcool et 41,916 d'eau (1), c'est-à-dire 1 équivalent d'alcool et un peu moins de 5 équivalents d'eau, car $41,916 = 9 \times 4,657$; ou, pour 100 d'eau, 109,727 d'alcool; ce phénomène est complexe; il change avec la température; lorsqu'on le connaîtra mieux, il est plus que probable que les nombres vrais seront les *poids égaux*, comme l'indique ma Théorie générale de l'action chimique.

On observe toujours un dégagement de chaleur pendant le mélange.

Le plus grand dégagement de chaleur fourni par un mélange d'alcool et d'eau est celui d'un équivalent d'alcool, 46 grammes, et 12 équivalents, 108 grammes d'eau, pris à + 15°,1; la température s'élève à 24°,2, c'est-à-dire de 9°,1. A poids égaux (1 équivalent d'alcool et 5,11 d'eau), l'élévation à partir de + 22 degrés est de 7°,3 (à 29°,3). Remarque importante : le dégagement de chaleur maximum ne correspond pas au maximum de contraction (Bussy et Buignet) (2). Ces questions demandent de nouvelles études.

La température exerce une influence marquée sur ce phénomène. Ainsi, la contraction maximum, que Rudberg avait évaluée à 3,77, varie comme on va le voir :

A + 4°,	elle devient	3.97
+ 15°,	—	3.77
+ 17°,5	—	3.60
+ 37°,5	—	3.31

291. L'eau et l'alcool ont une assez grande *affinité* pour que l'alcool s'empare même de l'humidité atmosphérique et perde peu à peu sa force.

Enfin cette affinité s'exerce même avec la glace. Ainsi le mélange de parties égales d'alcool et de neige, pris tous deux à zéro, donne un refroidissement de 37 degrés, c'est-à-dire à peu près assez pour faire geler du mercure. La glace fond dans cette circon-

(1) 58 litres d'alcool contracté pèsent 48,016, et 100 litres de liquide à 58 centièmes, pèsent 91^{kil},770.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], IV, 10 et suivantes.

stance pour obéir à l'action de l'alcool, et, comme elle ne peut fondre sans absorber de la chaleur et la rendre *latente* ou insensible, il s'ensuit que le mélange lui-même doit lui fournir cette chaleur et se refroidir ; le refroidissement va jusqu'à 37 degrés.

Ajoutons que Vidal a trouvé les abaissements des températures, produits par l'alcool et la neige :

décroissants.....	de 1 à 55	litres d'alcool pour 100.
croissants.....	de 55 à 100	—

292. Les solutions aqueuses d'alcool ont un maximum de densité comme l'eau pure. Rosetti l'a montré. D'après ses expériences, il a donné le tableau suivant :

ALCOOL dans 100.	TEMPÉRATURES du maximum de densité.	TEMPÉRATURES de congélation.
0.955	+ 4°,15	— 0°,81
5.85	+ 3°,17	— 2°,63
7.80	+ 1°,82	— 3°,54
9.75	— 0°,19	— 4°,45
14.625	— 8°,48	— 7°,47
19.5	»	— 12°,10

Une conclusion importante, c'est que dans les mélanges contenant moins de 10 pour 100 d'alcool, l'abaissement du point de congélation est 0°,45 par chaque gramme d'alcool dans 100 du mélange. L'auteur remarque que la dissolution à 14.40 a son maximum de densité et son point de congélation à la même température, — 7°,35 (1).

Dupré et Page ont trouvé des résultats différents : suivant ces auteurs, les mélanges d'eau et d'alcool ont des capacités pour la chaleur supérieures à celle de l'eau quand ils renferment plus de 30 centièmes d'alcool, celui de 20 centièmes offre la capacité maximum 1.0436. Le maximum de chaleur dégagée serait produit par 30 d'alcool et 70 d'eau. Les auteurs ont étudié en outre les points d'ébullition, la capillarité, la densité, la compressibilité. Je regrette de ne pouvoir donner tous leurs résultats (2).

(1) *Comptes rendus*, LXX, 1092.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIII, 76.

293. L'espèce de l'eau n'est pas sans influence; en mêlant 1 volume d'alcool à 33 degrés de Cartier, ou 85 centièmes, avec 1 volume égal d'eau de puits, Parmentier a obtenu de l'eau-de-vie marquant 18 centièmes à l'instant du mélange, et seulement 16 centièmes au bout de quatre jours de repos. La température était primitivement de + 12°,5 pour l'alcool, de 10 degrés pour l'eau de puits; elle s'éleva à 15 degrés et fut conservée à cette température (1). Ce changement tient sans doute aux matières dissoutes dans l'eau de puits qui ont retardé la contraction du mélange. Nous aurons à tenir compte de ces faits en parlant du *mouillage* (2e volume).

294. Voici la table des températures d'ébullition des mélanges d'eau et d'alcool sous deux pressions :

POIDS de l'alcool.	POIDS de l'eau.	POIDS de l'eau pour 1 d'alcool.	TEMPÉRATURE (moyenne de deux thermomètres) sous la pression de 0m,7351.	TEMPÉRATURE (moyenne de deux thermomètres) sous la pression de 0m,7600.	Différences.
1000	0	0	77°,5	78°,5	1,0
300	450	1.0	81,85	82,85	1,0
300	900	3	83,1	84,05	0,95
200	1000	5	85,2	86,2	1
125	1000	8	86,2	87,25	1,05
100	1000	10	88,9	89,9	1
50	1000	20	92,2	93,2	1
60	1800	30	93,35	94,45	1,15
15	900	60	96,1	97,2	1,1
0	1000	∞	99,0	100,0	1,0

Ainsi dans les alcools faibles, comme les vins, etc., la différence entre la température d'ébullition de l'alcool pur 78°,5 et l'alcool à 9/99 peut être de 11°,4 (89°,9 — 78°5) et cette différence reste la même sous deux pressions différentes; à peu près de 25 millimètres de mercure. On tire grand parti de ce fait pour l'analyse (Chap. VI) (2).

(1) *Ann. de chim.*, LIX, 33.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], I, 250.

295. La vapeur formée par un liquide hydro-alcoolique, possède toujours une richesse alcoolique, supérieure à celle du liquide. Grœning a donné la table suivante (1) :

Température d'ébullition.	Richesse alcoolique du liquide.	Richesse alcoolique de la vapeur.	Température d'ébullition.	Richesse alcoolique du liquide.	Richesse alcoolique de la vapeur.
76.7	92	93	87.7	20	71
77.7	90	92	88.9	18	68
77.8	85	91	90.0	15	66
78.2	80	90 5	91.3	12	61
79.0	70	90	92.5	10	55
79.2	70	89	93.9	7	50
80.0	65	87	95.0	5	42
81.3	50	85	96.3	3	36
82.7	40	82	97.6	2	28
83.9	35	80	98.9	1	13
85.0	30	78	100.0	0	0
86.3	25	76			

296. L'alcool perd la pureté de son odeur et de sa saveur par l'influence des moindres traces de composés sulfhydriques. Par exemple, 1 goutte de solution aqueuse d'acide sulfhydrique mêlée avec 1 litre d'alcool, suffit à lui donner *mauvais goût* et mauvaise odeur. Les sulfures de potassium, sodium, ammonium surtout, etc., produisent le même effet. L'alcool absorbe aisément l'acide carbonique de l'air, et ce gaz change les sulfures en bicarbonates avec mise en liberté d'acide sulfhydrique. [Maumené (2).]

297. L'alcool, en présence des acides, fait naître des corps on ne peut plus utiles à connaître : ce sont les *éthers*. J'entrerai dans quelques détails à ce sujet.

(1) *Edinburg Phylosophical Journal.*
(2) Brevet.

DES ÉTHERS

Tout le monde sait les propriétés de l'éther ordinaire des pharmacies. C'est un liquide mobile, très-volatil, et, par conséquent, d'une odeur très-pénétrante, très-caractéristique. Il dérive de l'alcool et on peut envisager d'une manière bien simple la relation qui les unit. L'éther est de l'alcool privé de la moitié de l'eau qu'il renferme en sus du bicarbure d'hydrogène (§ 35); sa formule est C^4H^5O, et l'on a :

$$\underbrace{C^4H^5O}_{\text{Éther.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - \underbrace{HO}_{\text{Eau.}}$$

La composition de l'éther est en nombres :

	En centièmes.	En nombres entiers les plus simples.	En équivalents chimiques.	
Carbone.....	65.31	24	24	C^4
Hydrogène.....	13.33	5	5	H^5
Oxygène.....	21.36	8	8	O
	100.00	37	37	

En lui-même, l'éther ne peut nous intéresser, car il n'existe pas dans le vin, de mélasse, de raisin, etc. (1); mais il s'unit facilement aux acides, et donne des combinaisons très-nombreuses, des *éthers composés*, dignes d'une grande attention par le rôle qu'ils jouent dans tous les liquides fermentés. Ces éthers composés peuvent être représentés d'une façon très-simple; ils sont produits par l'union de l'éther C^4H^5O, ou d'autres éthers analogues, avec les acides anhydres. Voici quelques exemples :

Éther acétique..... $C^4H^5O,C^4H^3O^3$
— butyrique..... $C^4H^5O,C^8H^7O^3$
— tartrique..... $2(C^4H^5O),C^8H^4O^{10}$

(1) M. Fessen Mayer croit avoir trouvé de l'éther ordinaire dans les vins blancs; mais les preuves données par cet habile pharmacien sont peu concluantes (*Répertoire de pharmacie*, 1859, XVI, 81).

La production de ces éthers est, en général, facile. Il suffit de mettre l'alcool pur et les acides concentrés en présence, et de hâter l'action par une légère élévation de température. Dans le vin, où l'alcool et les acides sont mêlés de beaucoup d'eau, les éthers se forment plus lentement, mais d'une manière continue pendant plusieurs années. Leur développement est une des causes du changement qui s'opère avec le temps dans l'arôme et la saveur des vins.

298. Ce sujet mérite une explication précise. Considérons pour plus de simplicité un seul acide, l'acide acétique $C^4H^4O^4$, et admettons 1 gramme de cet acide dans un vin à 11 volumes d'alcool ou $8^{gr},734$. Les deux corps dissouts, tous les deux, dans une grande quantité d'eau produisent une action de mélange qui est, d'après ma Théorie,

M $$n = \frac{60}{46} = 1.30, \text{ soit } \frac{4}{3},$$

$$4\,C^4H^6O^2 + 3\,C^4H^4O^4 = 3\,C^4H^3O^3.C^4H^5O + C^4H^6O^2 + 6\,HO.$$

L'acide peut donc passer à la longue tout entier à l'état d'éther acétique : la cause retardatrice est la grande quantité d'eau et l'influence de la température. L'eau tend à reproduire l'acide.

299. L'alcool traité par l'acide iodhydrique en solution concentrée donne du dihydrobène (hydrure d'éthyle), de l'iode et de l'eau (1).

M $$n = \frac{128}{46} = 2.78, \text{ soit } \frac{14}{5},$$

$$14\,C^4H^6O^2 + 5\,IH = 5\,C^4H^5I + 10\,HO + 9\,C^4H^6O^2.$$

Telle doit être la première action. Avec un excès d'acide, c'est l'éther iodhydrique qui donne

M $$n = \frac{156}{128} = 1.22 = \frac{6}{5},$$

$$5\,C^4H^5I + 6\,IH = 5\,I^2 + 5\,C^4H^6 + IH.$$

300. Les perchlorures agissent vivement avec l'alcool. Je citerai

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XX, 474.

seulement celui de fer qui donne une éthérification « remarquablement nette » (1). On a en effet :

M $$n = \frac{134.5}{46} = 2.92, \text{ soit } 3.$$

$$3C^4H^6O^2 + Fe^2Cl^3 = 3C^4H^5O + 3HCl + Fe^2O^3.$$

C'est peut-être le meilleur moyen d'obtenir l'éther pur.

301. Revenons aux propriétés de l'alcool. Les métaux alcalins, donnent avec l'alcool des composés intéressants : par exemple, le potassium se dissout dans l'alcool, en dégageant de l'hydrogène. — C'est une action de contact bien évidente. Le volume de l'alcool $\frac{46}{0.795} = 58$, celui du potassium $\frac{39}{0.86} = 45.3$; on a donc :

C $$n = \frac{58}{45.3} = 1.28, \text{ soit } \frac{5}{4},$$

$$5K + 4C^4H^6O^2 = 4C^4H^5KO^2 + 4H + K \qquad (a).$$
$$= 3C^4H^5KO^2 + C^4H^4K^2O^2 + 5H \qquad (b).$$
$$= 3C^4H^5KO^2 + 2KOHO + C^4H^4 + 3H \qquad (c).$$

On opère ordinairement avec un excès d'alcool, ce qui permet d'obtenir (*a*) à basse température, ou (b) si les quantités sont celles de la formule, et d'éviter la formation de C^4H^4 et de KO.HO. — Il se produit seulement $C^4H^5KO^2$, facile, en tout cas, à séparer.

Ce corps est doué d'actions puissantes. Nous en verrons un exemple.

302. L'alcool s'unit aux bases (oxydes métalliques) avec une certaine énergie ; de là résultent des composés cristallisés, par exemple, avec la baryte.

Il est clair que l'union des bases avec l'alcool ne doit plus être possible en présence d'une proportion d'eau assez grande. Pour la potasse, elle n'a plus lieu dans un liquide renfermant 32 grammes alcool, 17 grammes potasse (KO) et 1951 d'eau (2).

Chauffé avec les alcalis, au rouge sombre, l'alcool donne de l'acé-

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [5], II, 236.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIX, 291.

tate avec dégagement d'hydrogène ; à une température plus haute, du carbonate et du monhydrobène (gaz des marais) :

M

$$n = \frac{57.5}{79} = 2.05$$

$$2\,KO.HO + C^4H^6O^2 = KO.C^4H^3O^3 + 4\,H + KO.HO \qquad (a)$$
$$= 2\,KO.CO^2 + C^2H^4 + H^4 \qquad (b).$$

303. L'alcool dissout les corps dont la composition se rapproche de la sienne, c'est-à-dire ceux qui renferment beaucoup de charbon ou *carbone*, et beaucoup d'hydrogène. Ainsi les *hydrogènes carbonés* (essence de térébenthine, de citron, etc.), les *huiles volatiles* (essences d'amandes amères, d'anis, etc.), les *résines* (colophane, copal, etc., etc.), les *corps gras* (huiles grasses, glycérine, etc.), les *alcools*, les *éthers*. Il dissout encore certaines substances dont la nature diffère de la sienne par l'existence de l'azote, comme les *alcalis organiques* (quinine, morphine, etc.), ou certains *sels minéraux ou organiques*, principalement les derniers ; en un mot, c'est un dissolvant puissant pour des matières que l'eau dissout mal. C'est lui qui communique au vin le pouvoir de dissoudre la plupart des substances très-nombreuses développées par la végétation dans la grappe de raisin. Il est ainsi la base du parfum ou bouquet, comme il est la base de la vinosité.

Une propriété fort importante de l'alcool, c'est qu'il n'a pas le pouvoir de dissoudre les matières azotées neutres et en particulier l'*albumine* ; cette matière, dont le blanc d'œuf est presque entièrement formé, constitue aussi la principale substance du sérum, ou portion liquide de notre sang, et de quelques autres liquides de notre corps. — Lorsque l'alcool se mêle à ces liquides, il les coagule, et arrête la vie en arrêtant la circulation. Son action diminue en raison des quantités d'eau qu'on y mêle : elle est plus faible dans le vin ; mais, comme on le verra plus loin, c'est elle qui amène l'ivresse ou même la mort (voy. § 253).

304. Notons encore la puissance avec laquelle il dissout les gaz ; en général, cette puissance est plus grande que celle de l'eau.

Cette condition est importante pour les vins. Ils dissolvent mieux l'oxygène que l'eau pure, et c'est la cause de leur facile transformation en vinaigre. Ils dissolvent mieux aussi l'acide carbonique, et de là résultent les qualités principales du vin mousseux.

Lorsqu'on fait un mélange d'alcool un peu fort avec de l'eau, surtout avec un moindre volume de cette dernière, il se dégage un gaz en bulles innombrables : c'est un mélange d'oxygène, azote, et quelquefois acide carbonique, dont l'alcool abandonne une partie que l'addition d'eau ne lui permet plus de retenir. On constate aisément le fait en versant, dans un long tube bouché, par exemple, deux tiers d'alcool à 90°, et un tiers d'eau ; on ferme le tube avec le pouce, sans laisser d'air, et on le retourne, l'extrémité fermée en haut, les deux liquides se mêlent, les bulles de gaz paraissent et s'élèvent peu à peu jusqu'au sommet du tube, leur volume force une petite partie du liquide à sortir malgré l'effort du doigt : il faut céder peu à peu. — Le gaz peut être transvasé et analysé.

L'alcool à 88°,5 (D = 0.84), privé d'air, dissout (1) :

115.77	volumes d'acide sulfureux.....	SO^2
6.06	d'acide sulfhydrique.....	SH
1.86	d'acide carbonique.....	CO^2
1.53	de protoxyde d'azote.....	AzO
1.27	de diène.....	C^4H^4
0.162	d'oxygène.....	O
0.145	d'oxyde de carbone.....	CO
0.051	d'hydrogène.....	H
0.042	d'azote.....	Az

Carius a donné des nombres différents : il a calculé le coefficient, qui est variable pour la plupart des gaz, et a trouvé :

SO^2.....	C =	327.798	— 16.8437	t +	0.8066	t^2
SH.....	C =	17.891	— 0.65598	t +	0.00661	t^2
CO^2.....	C =	4.32995	— 0.09395	t +	0.00124	t^2
AzO.....	C =	4.17805	— 0.069816	t +	0.000609	t^2
C^4H^4.....	C =	3.594984	— 0.0577162	t +	0.0006812	t^2
O.....	C =	0.28397	à toute température.			
CO.....	C =	0.20443	Id.			
H.....	C =	0.06925	— 0.0001487	t +	0.0000010	t^2

(1) *Dictionnaire Wurtz*, Alcool.

$$Az \ldots\ldots C = 0.126338 - 0.000418\ t + 0.0000060\ t^2$$
$$AzO^2 \ldots C = 0.31600 - 0.003487\ t + 0.000049\ t^2$$
$$C^2H^4 \ldots C = 0.522586 - 0.002865\ t + 0.0000142\ t^2$$

t est la température, entre zéro et $+25°$. L'acide sulfureux augmente beaucoup le volume de l'alcool (1).

D'après ces nombres, l'alcool, même à $+25°$, dissout 410,83 volumes d'acide sulfureux.

305. L'alcool anhydre dissout le chlorure de calcium avec une production de chaleur suffisante pour atteindre la température de son ébullition. A cette température, 10 d'alcool dissolvent 7 de chlorure, et, par le refroidissement, donnent des cristaux étoilés $CuCl(C^4H^6O^2)^2$. Graham a obtenu ce composé et les suivants : $MnCl.C^4H^6O^2$, $ZnClC^4H^6O^2$, $MgOAzO^5.C^4H^6O^2$. Lewy a obtenu à zéro, avec le bichlorure d'étain, un composé $(C^4H^6O^2)^2SnClO.SnCl^2$, qu'il représente sans motifs sérieux, par $(C^4H^6Cl)^2HCl.(SnO^2)^2HO$ (2).

306. L'insolubilité d'un grand nombre de sels, dans l'alcool absolu, produit des effets qui simulent un renversement de l'affinité chimique. Chevreul et Pelouze ont montré que l'acide sulfurique ne décompose pas certains carbonates dans ce liquide ; il ne rougit plus le tournesol, etc. Ce sont les carbonates, dont les sulfates ne peuvent se dissoudre. L'acide chlorhydrique est daus le même cas, il attaque les carbonates dont le chlorure est soluble (3).

Gérardin a étudié la solubilité des sels dans les mélanges d'alcool et d'eau. Je regrette de ne pouvoir donner ici les résultats de cette étude ; il n'est guère possible de les résumer et la place me manque. On trouvera cet utile travail dans les *Annales de chim. et de phys.*, 4e série, V, 129.

307. Citons encore une propriété de l'alcool qui mérite une mention : les membranes organiques le séparent de l'eau qu'il peut contenir en mélange ; par un effet curieux d'*osmose*, l'eau passe au

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVII, 418.
(2) *Comptes rendus*, XXI, 371.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [2], L, 314.

travers de la membrane, s'évapore et l'alcool se concentre de plus en plus. Cette remarque a été faite par les contrebandiers en transportant l'esprit-de-vin dans des vessies. Pendant un voyage plus ou moins long, cet esprit-de-vin diminue de quantité; mais la richesse alcoolique augmente.

308. Il nous reste à examiner les moyens qu'on emploie pour obtenir cet alcool pur. — Ces moyens sont on ne peut plus simples. On distille le vin pour en faire successivement de l'*eau-de-vie* et de l'*esprit*, et lorsque l'esprit-de-vin n'augmente plus de force alcoolique par cette simple distillation, ce qui arrive lorsqu'il renferme environ 95 centièmes d'alcool en volume, on lui enlève les 10 centièmes d'eau qu'il renferme encore en le distillant sur de la chaux vive, comme l'a imaginé Baumé (1), appuyé d'abord par Gay-Lussac (2) et plus tard par Graham (3). On met deux fois autant de chaux vive que d'esprit-de-vin, à 95 centièmes, dans le bain-marie d'un alambic; on laisse les deux matières à elles-mêmes pendant au moins vingt-quatre heures, et, au bout de ce temps, on procède à la distillation. L'eau de l'esprit-de-vin, retenue en *combinaison* par la chaux, ne s'élève plus en vapeur : ce qui distille est de l'alcool pur et absolu (4). On emploie la baryte anhydre, la potasse ou la soude, fondues au rouge, au lieu de chaux. — L'acétate de potasse donne de très-bons résultats.

(1) *Bulletin de pharm.*, V, 297.
(2) *Annales de chimie*, LXXXVI, 177.
(3) *Journ. de pharm.* [2], XV, 106.
(4) Quelques chimistes préfèrent le carbonate de potasse. Il est certain que la chaux donne en plus ou moins grande quantité les produits mentionnés dans l'Abrégé de la théorie générale (*Exemple des actions de contact*, p. 9). L'odeur de l'alcool n'a pas d'autre cause. On a :

$\boxed{c}$ $$n = \frac{57.5}{28.0} = 2.05,$$

2 équivalents de carbonate sont donc en contact de 1 d'alcool, tandis que la chaux lui en présente 6.50. En outre le carbonate de potasse a bien moins de force que la chaux; il peut enlever facilement l'eau mêlée à l'alcool, et n'attaque pas l'alcool lui-même. Mais l'extraction de l'eau est-elle complète ? on ne saurait le garantir, le carbonate de potasse devient anhydre à + 152°.

Une précaution nécessaire, c'est de faire les premières distillations du vin au bain-marie, ou mieux dans le vide (2e volume) ; on obtient alors un alcool d'un goût très-pur et conservant le bouquet du vin.

309. L'alcool tiré de toutes les liqueurs fermentées, des vins de mélasse, de raisin, etc., etc., par ce procédé, est un liquide toujours identique. Le bouquet spécial qu'il conserve est dû à des traces de corps étrangers dont on le débarrasse par une rectification attentive, c'est-à-dire en isolant les premiers et les derniers produits de la distillation pour s'en tenir au produit intermédiaire. Les corps étrangers sont, ou plus volatils que l'alcool, et alors ils distillent dans les premiers produits, ou moins volatils, et alors ils restent dans les derniers. — Le produit intermédiaire est de l'alcool pur.

DES AUTRES ALCOOLS

310. L'alcool pur est impropre à l'alimentation, c'est un poison véritable ; mais c'est un excitant, et lorsqu'il est affaibli par de l'eau, c'est un tonique très-utile. La puissance toxique des alcools a été étudiée récemment ; comme on pouvait s'y attendre, plus l'équivalent est élevé, plus le rapport de la masse hydrocarbonée à celle de l'eau est grand, plus cette puissance est forte. C'est ce qui a été nettement observé pour les quatre alcools :

Diénique (éthylique).....	$C^4 H^6 O^2$	$C^4 H^6 : O^2 :: 30 : 16$
Triénique (propylique)...	$C^6 H^8 O^2$	$C^6 H^8 : O^2 :: 44 : 16$
Tétrénique (butylique)...	$C^8 H^{10} O^2$	$C^8 H^{10} : O^2 :: 58 : 16$
Penténique (amylique)...	$C^{10} H^{12} O^2$	$C^{10} H^{12} : O^2 :: 72 : 16$

Dans toutes les conditions semblables, par injection sous la peau, avec ou sans glycérine, ou par injection dans l'estomac, 6 à 8 grammes d'alcool, rapportés à 1 kil. de l'animal, amènent la mort en quarante-huit heures (alcool diénique), en beaucoup moins de trois heures (alcool penténique) (1).

(1) Dujardin-Beaumetz et Andigé, *Comptes rendus*, LXXXI, 192.

311. L'alcool diénique ou alcool ordinaire, et en général les alcools homologues $C^mH^m(HO)^2$, peuvent être régénérés de beaucoup de combinaisons; il est nécessaire de présenter quelques exemples :

1° Tous les éthers composés $C^mH^m(HO)$: A, dans lesquels A est un acide anhydre, traités par une solution alcaline aqueuse, sont décomposés; l'acide abandonne l'éther simple $C^mH^m(HO)$ pour s'unir avec l'alcali, et l'éther simple, mis en liberté dans l'eau, s'y unit pour former de l'alcool $C^mH^m(HO)^2$.

2° On a régénéré les alcools de leurs éthers chlorés (1).

3° L'alcool a été régénéré même de l'acide acétique anhydre, en transformant ce corps d'abord en bioxyde de diène (aldéhyde). On aurait :

$$C^4H^3O^3 + Na = NaO + C^4H^3O^2$$
$$C^4H^3O^2 + H = C^4H^4O^2$$
$$C^4H^4O^2 + 2H = C^4H^6O^2 \qquad (2).$$

Ces actions ne sont pas du tout les vraies. L'auteur emploie un alliage de mercure et de sodium, à 4/100 de ce dernier; c'est $2Na + 11Hg$. Le volume de cet alliage est 128,25, celui de l'acide acétique anhydre, 47,5. On a :

$$\boxed{c} \qquad n = \frac{128.25}{47.5} = 2.70,$$

$$27\,C^4H^3O^3 + 10(2Na + 11Hg) = 20\,NaO + 20\,C^4H^3O^2.Hg + 7\,C^4H^3O^3 + 2\,Hg.$$

En d'autres termes, l'action commence par la formation d'un *mercure aldéhyde* qui a complétement échappé à l'auteur. Le reste est facile à comprendre et à calculer. De 400 grammes d'acide anhydre on devrait obtenir 360 grammes d'alcool; l'auteur a obtenu 15 grammes. (E. M.)

4° A. Siersch a donné une méthode pour obtenir de l'alcool triénique (propylique) en partant du cyanure diénique $C^4H^5C^2Az$. On convertit ce cyanure en triéniaque (propylamine) par l'hydrogène

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 438.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 433.

naissant. Cette base transformée en azotite et le sel soumis à l'ébullition, il est facile d'obtenir :

$$C^6H^9Az.AzO^3HO = C^6H^8O^2 + 2Az + 2HO \qquad (1).$$

Ces faits n'ont aucune particularité exceptionnelle à nos yeux. Il est facile de les calculer *à priori*, en suivant mes principes théoriques.

Une autre méthode est indiquée, même recueil, XV, 427.

312. L'alcool, ou les alcools, ne sont pas les seules substances mêlées à l'eau dans les vins; tout le monde le sait; ils sont même accompagnés de produits très-nombreux; mais on est encore bien loin, malheureusement, de connaître ces produits d'une manière satisfaisante. On le verra dans la description que nous allons en donner.

DES HUILES ESSENTIELLES

313. Existe-t-il dans les liquides fermentés une ou plusieurs huiles essentielles?

Observons d'abord que ces huiles, qui sont très-nombreuses, se rattachent à trois types distincts :

1° Composés d'hydrogène et carbone, ou hydrocarbures (essence de citron, etc.).

2° Hydrocarbures oxygénés (essence d'amandes amères, etc.).

3° Hydrocarbures sulfurés (essence d'ail, essence de moutarde, etc.).

L'étude attentive de ces corps oblige de les ranger dans d'autres classes et surtout parmi les éthers composés, plus ou moins modifiés par un de ces remplacements nommés *substitutions*, bien à tort.

La moindre trace de ces corps peut modifier extrêmement le bou-

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XIII, 504.

quet des liquides hydro-alcooliques. Leur présence est assez probable, mais elle n'a pas encore été démontrée par l'analyse; ou plutôt, jusqu'à présent, on n'est pas encore parvenu à en saisir plusieurs. Celui dont l'existence est le mieux constatée, et qui semble faire partie de tous les vins, par exemple, est un véritable éther composé, l'*éther œnanthique*. Le vin n'en a que des traces. Nous devons renvoyer à notre Traité du travail des vins, où cet éther est décrit, en parlant du bouquet des vins (§ 236, p. 181).

314. Les autres produits sont presque uniquement des matières fixes, ils restent dans les *vinasses* après la distillation. Nous pouvons donc ne pas nous y arrêter, pour le moment du moins. Ceux qui peuvent agir sur le goût ou l'arôme seront étudiés dans le deuxième volume.

CHAPITRE V

ANALYSE DES MATIÈRES SUCRÉES

ET DES LIQUEURS ALCOOLIQUES

I. — *Détermination de la quantité de sucre normal contenue dans une matière sucrée.*

Cette détermination peut être faite de deux manières : 1° par les méthodes optiques, au moyen des saccharimètres ou polarimètres ; 2° par les méthodes chimiques, au moyen de plusieurs agents dont l'action fournit des produits d'une composition bien connue.

Nous examinerons d'abord les méthodes optiques ; et, comme elles reposent toutes sur l'emploi de la lumière polarisée, nous allons donner un aperçu de la polarisation.

NOTIONS THÉORIQUES. — POLARISATION

315. La lumière ordinaire du soleil, ou d'une lampe, éprouve une modification très-caractéristique nommée *polarisation*, dans les circonstances suivantes :

1° Dans la réflexion simple, sur un corps poli. Placez devant vous une bonne lampe allumée (fig. 17) ; recevez sa lumière sur un verre noir, sur une boîte de bois noir, ou d'une nuance foncée (palissandre, acajou) A, avec la seule précaution de placer le réflecteur sous un angle de 35 degrés environ, et recevez le rayon réfléchi AB sur un deuxième verre noir B, en plaçant votre œil de manière que le rayon BO, deux fois réfléchi, le soit encore cette seconde fois sous le

même angle de 35 degrés ; vous ne verrez que le résultat ordinaire : la lampe vous apparaîtra dans la direction OB sans que la lumière soit notablement affaiblie. Mais alors, faites tourner peu à peu le verre noir B, autour de son axe longitudinal *mi*, en déplaçant votre œil

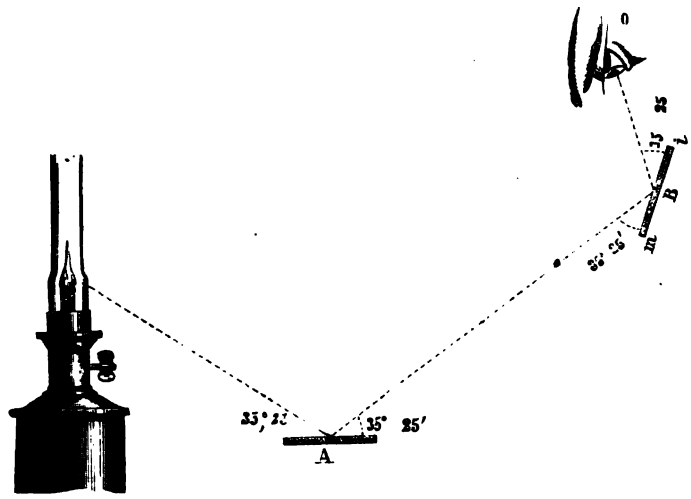

Fig. 17.

de manière à suivre le déplacement de l'image ; vous verrez avec surprise la lumière de la lampe s'affaiblir de plus en plus, et disparaître même, quand vous serez arrivé dans le plan horizontal, c'est-à-dire quand le plan de la deuxième réflexion sera perpendiculaire à celui de la première.

Ce fait si remarquable, découvert par le savant Malus en 1810, a été expliqué par lui de la manière suivante : La réflexion sur le premier verre noir A, sous l'angle de 35 degrés environ, fait vibrer le fluide lumineux, perpendiculairement au plan vertical, et, par conséquent, donne à ses vibrations une direction forcée, *un pôle ;* la lumière, ainsi polarisée, peut subir une deuxième réflexion sur la deuxième glace B, si cette glace est placée de manière à conserver le plan de réflexion vertical (comme on la voit dans la figure 1) ; mais elle ne se réfléchit plus, elle s'*éteint* sur cette deuxième glace si on la tourne de 90 degrés autour de *mi*, ce qui rend le plan de réflexion

horizontal ou perpendiculaire au premier. *Les vibrations devenues perpendiculaires à la glace ne peuvent plus se continuer.*

2° Dans la réfraction double que la lumière éprouve en traversant tous les corps cristallisés (excepté ceux du système cubique).

Un rhomboèdre de carbonate calcaire (fig. 18) placé entre l'œil et

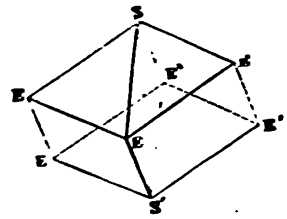

Fig. 18.

la lumière d'une lampe, fait voir deux images par une réfraction évidemment double : chaque rayon lumineux émis par la lampe se partage en deux parties, dont l'une éprouve la réfraction simple ou *ordinaire*, et l'autre une réfraction simple aussi, mais soumise à une autre loi, et, par conséquent, *extraordinaire*. Ces deux parties sont polarisées, l'une, l'ordinaire, dans la *section principale* du rhomboèdre, c'est-à-dire dans un plan SES'E' passant par l'axe SS', et coupant perpendiculairement l'une des faces semblables, SEEE; l'autre, l'extraordinaire, dans un plan perpendiculaire à cette section principale.

Pour étudier ce curieux phénomène, on colle un petit disque blanc, un pain à cacheter, sur un papier noir. On porte le rhomboèdre sur ce disque, et au lieu d'une seule image, on en voit deux, ce qui montre d'abord la double réfraction. Il est même très-facile de reconnaître l'image ordinaire, il suffit de faire tourner le rhomboèdre autour de la verticale. Celle des deux images qui reste à peu près immobile est l'image ordinaire. L'autre tourne autour d'elle : c'est l'image extraordinaire.

Reste à constater leur polarisation. La partie ordinaire polarisée dans une section principale doit s'éteindre, comme dans le cas de la réflexion, lorsqu'on essaye de lui faire traverser un deuxième rhomboèdre présenté de manière que sa section principale soit per-

pendiculaire à la première : c'est bien ce qui arrive. Il est facile de comprendre que l'inverse doit avoir lieu pour l'image extraordinaire, ce qui a lieu en effet. On doit obtenir, par un tour complet du second rhomboèdre, la succession d'effets représentés, fig. 19. On les obtient tels qu'ils sont représentés.

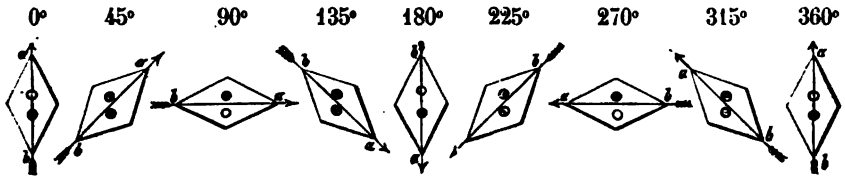

FIG. 19.

316. La polarisation peut donc être obtenue de deux manières, soit par le verre noir, où l'on reçoit la lumière sous un angle de 35 degrés environ (exactement 35° 25′), soit par le rhomboèdre de carbonate calcaire au travers duquel la lumière ne peut passer sans être divisée en deux parties égales, polarisées dans deux plans à angle droit l'un de l'autre. L'objet employé pour polariser la lumière prend le nom de *polariseur*.

On juge l'état de polarisation de la lumière au moyen des mêmes objets, tantôt par le verre noir, qui *éteint* la lumière polarisée dans un plan lorsqu'on tourne ce verre de façon à mettre le plan d'incidence à 90 degrés du plan de polarisation, et l'incidence à 35° 25′, tantôt par le rhomboèdre calcaire, dont l'action sur la lumière polarisée vient d'être exprimée fig. 18. Ces objets peuvent donc être employés pour la recherche de la lumière polarisée aussi bien que pour sa production. Dans les lumières diverses, il y a souvent mélange de lumière naturelle et de lumière polarisée : on reconnaît la lumière polarisée seule, ou mélangée, au moyen du verre noir ou du rhomboèdre calcaire, et on leur donne alors le nom d'*analyseurs*.

317. La lumière polarisée, conduite au travers d'une plaque (ou lame à faces parallèles) d'un corps biréfringent, produit deux effets très-utiles pour la saccharimétrie.

1° Le faisceau polarisé subit de nouveau la double réfraction : il se divise en une moitié ordinaire et une moitié extraordinaire, etc. ; mais la faible épaisseur de la plaque ne permet pas à ces deux moitiés de s'isoler l'une de l'autre, et il en résulte qu'un analyseur ne peut plus éteindre leur faisceau dans aucune position.

2° En même temps, ce faisceau prend des couleurs plus ou moins vives, parce que l'analyseur éteint une partie des rayons *simples*, et ne laisse exister que celui dont la plaque, en raison de sa nature et de son épaisseur, a écarté le plan d'avec les plans voisins. On comprend que les deux images de la figure 19 présentent alors deux couleurs complémentaires, dans toutes les positions. Si l'une est rouge, l'autre est verte; l'une bleue, l'autre orangée; l'une jaune, l'autre violette, etc. Nous y reviendrons tout à l'heure.

318. Ce n'est pas tout; certains corps, polariseurs, ont la puissance de dévier le plan de polarisation et de le dévier, ou tourner,

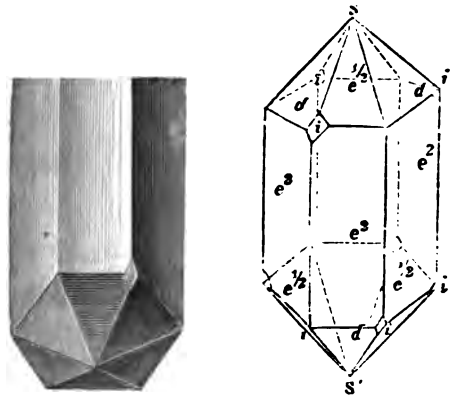

Fig. 20.

de plus en plus, en proportion de leur épaisseur. Le quartz (acide silicique), le sucre, et beaucoup d'autres corps, sont dans ce cas. Une lame de quartz, taillée perpendiculairement à l'axe (SS', fig. 20), placée sur le trajet de la lumière polarisée, fait tourner le plan de polarisation vers la droite (ou vers la gauche) de l'observateur, ce que les analyseurs montrent aisément de plusieurs manières.

1° Par exemple, pendant que le deuxième rhomboèdre produit l'un des effets de la figure 19, si l'on interpose une lame de quartz entre les deux, l'œil perçoit des images nouvelles. Prend-on le second rhomboèdre dans la position de zéro, où l'image extraordinaire est éteinte, on voit cette image reparaître en même temps que l'image ordinaire s'affaiblit, comme cela se produit en tournant le deuxième rhomboèdre lui-même.

2° Prend-on les images colorées dont nous parlions tout à l'heure (317, 2°)? leurs couleurs sont immédiatement remplacées par d'autres, comme si l'on avait tourné le deuxième rhomboèdre.

319. On appelle *pouvoir rotatoire* cette puissance de tourner le plan de polarisation d'un angle plus ou moins grand.

Ce pouvoir est lié à la structure cristalline.

Les cristaux de quartz dérivent d'un rhomboèdre comme le carbonate calcaire (fig. 18), mais dont les angles sont différents. SS'

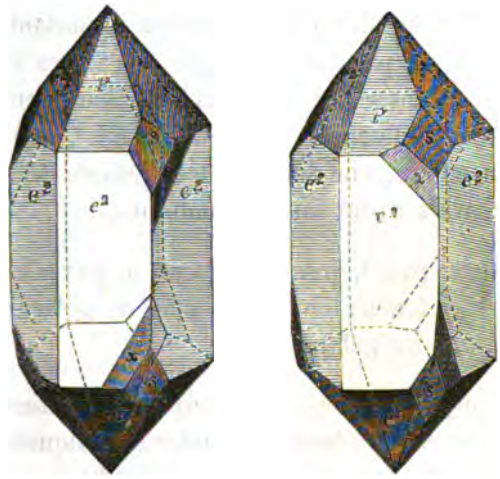

Fig 21.

étant l'axe de cet autre rhomboèdre (fig. 20 et 21); les trois faces supérieures *d* sont ordinairement accompagnées de trois modifications $e\frac{1}{2}$, avec lesquelles elles forment une pyramide à six faces. La même chose a lieu pour les faces inférieures dont l'ensemble

pointe en S'. En même temps le rhomboèdre modifié sur les arêtes latérales présente six faces verticales e^2, et devient un prisme hexaèdre bien connu.

Très-souvent ce prisme offre à la base des deux pyramides les modifications *i* fig. 20, ou *s* fig. 21, trois pour chaque pyramide; ces facettes considérées du sommet voisin sont quelquefois accompagnées des plagièdres *x*, inclinées à droite des faces *d* du rhomboèdre primitif, *quelquefois à leur gauche*. Quand elles sont à droite, elles annoncent un cristal *dextrogyre*, c'est-à-dire doué du pouvoir rotatoire à droite. Quand elles sont à gauche, elles annoncent un cristal *lévogyre*, ou doué du pouvoir rotatoire à gauche. Évidemment le pouvoir dépend de la structure cristalline. Pour une même épaisseur le pouvoir rotatoire est le même à droite ou à gauche comme on doit l'attendre.

D'autres substances non minérales, par exemple l'acide tartrique du raisin, nous offrent une propriété tout à fait analogue.

320. Nous devons faire ici une remarque importante : un même cristal peut offrir des parties dextrogyres et d'autres lévogyres entremêlées. Cet accident se présente dans les cristaux soumis pendant leur formation à des influences variées. Il en résulte, pour la construction du saccharimètre, une difficulté très-gênante dans les quartz, où ces parties inverses sont parfois nombreuses.

321. Le sucre paraît, jusqu'à présent, ne pas offrir le pouvoir rotatoire double, il tourne toujours le plan de polarisation vers la droite, sans aucune irrégularité.

322. Les corps doués du pouvoir rotatoire conservent ce pouvoir quand on les dissout dans un liquide; si ce liquide est par lui-même inactif sur la lumière polarisée, il n'altère pas le pouvoir rotatoire du corps dissout, autrement que par la diminution relative du nombre des molécules de ce corps contenues dans l'unité de volume.

Si l'on désigne par R le pouvoir rotatoire, pour l'unité d'épaisseur et de densité, on peut facilement calculer ce pouvoir au moyen des

données d'une seule expérience. Il suffit de remplir avec la solution un tube fermant à ses deux bouts par deux lames de verre à faces parallèles, appliquées perpendiculairement à son axe (nous en donnons le dessin pour le saccharimètre, fig. 40, p. 342), et d'observer la déviation du plan de polarisation produite en interposant ce tube entre le polariseur et l'analyseur. Si le polariseur est un carbonate calcaire, un spath (c'est le nom minéralogique) dont la section principale est placée verticalement, l'analyseur n'éteindra plus à 90°, c'est-à-dire en plaçant horizontalement sa section principale ; il faudra dépasser cette position, d'un certain angle, celui dont la solution aura fait tourner le plan de polarisation, d'abord vertical. Soit A cet angle : il est clair que sa valeur dépend de la longueur du tube et de la densité de la solution.

323. Biot a montré que cet angle est toujours proportionnel à la quantité de matière active, c'est-à-dire, d'une part, à la quantité de cette matière dissoute dans la solution, et, d'autre part, à l'épaisseur de cette solution, que la lumière doit traverser, c'est-à-dire à la longueur du tube qui la contient. En outre l'angle dépend du *pouvoir rotatoire* spécial à la substance active. Si donc R représente ce pouvoir rotatoire, d la densité de la substance active, l la longueur du tube d'observation, on a pour l'angle A (c'est-à-dire l'angle de la rotation du plan déterminée par l'unité du poids)

$$A = R \times d \times l \quad \text{et} \quad R = \frac{A}{ld}.$$

Formules qui permettent de résoudre tous les problèmes relatifs au pouvoir rotatoire et aux déviations.

L'évaluation de la densité peut être remplacée par deux données plus faciles à obtenir, celles du volume et du poids. On sait qu'une densité s'obtient en divisant le poids p par le volume v. Rien de plus facile, pour une solution active, que de mesurer le poids de la matière active p et le volume de sa dissolution v. Les formules deviennent ainsi :

$$A = R \times \frac{p}{v} \times l = \frac{Rpl}{v} \qquad R = \frac{Av}{lp}.$$

Par exemple, le pouvoir rotatoire du sucre de canne $R = 73^{\circ},8$ (teinte de passage); une dissolution contenant son poids de sucre $p = 12^{gr}.5$ dans un volume $v = 137$ cc., observée dans ce tube de 200 millimètres, déviera le plan de polarisation du nombre de degrés

$$A = \frac{73^{\circ}.8 \times 12.5 \times 200}{137} = 13^{\circ}.47 \quad \text{ou} \quad 13^{\circ}28'.$$

Si des mêmes données on veut déduire le pouvoir rotatoire

$$R = \frac{13^{\circ}.47 \times 137}{200 \times 12.5} = 73^{\circ}.81 \quad \text{ou} \quad 73^{\circ}49'.$$

324. Les pouvoirs rotatoires se rapportent à un rayon lumineux particulier. Nous venons d'indiquer celui du sucre pour la teinte de passage ou rayon violet extrême; le rayon rouge serait beaucoup moins dévié, la rotation est à la précédente : : 22:30. Ainsi le pouvoir relatif au rayon rouge serait :

$$73.80 \times \frac{22}{30} = 54^{\circ}.12 \qquad \text{Expérience : } 54^{\circ}.7$$

On indique le rayon auquel est rapporté le pouvoir rotatoire par une lettre à droite et en bas.

R_r est le pouvoir rotatoire rapporté au rayon rouge.
R_v est le pouvoir rotatoire rapporté au rayon violet.

On va plus loin : on rapporte le pouvoir aux raies principales du spectre; Biot a trouvé ainsi :

POUVOIR ROTATOIRE DU QUARTZ

Raies.	B	C	D	E	F	G	H
	15°.37	16°.88	20°.98	26°.29	31°.02	39°.51	47°.15

325. En outre son pouvoir est parfaitement constant: c'est le résultat d'expériences très-précises faites par Arndsten. Des dissolutions de sucre candi très-pur à 30, 40 et 60 centièmes, ont donné, sous une épaisseur de 100 millimètres, les rotations suivantes :

Richesse de la solution.	ROTATION POUR LES RAIES DU SPECTRE C	D	E	F		
30.....	53°.30	66°.86	85°.57	88°.52	101°.53	126°.14
40.....	53°.62	67°.33	85°.56	88°.94		
60.....	53°.32	67°.02	85°.09	88°.23	101°.23	126°.51
Moyennes..	53°.41	67°.07	85°.41	88°.56	101°.38	126°.32

Les rotations, pour chacune des raies sont assez concordantes pour établir la constance rigoureuse du pouvoir rotatoire du sucre.

Le produit $R\lambda^2$ (λ étant la longueur d'ondulation donnée par Frauenhofer) est, d'après ces résultats :

C	D	E	F
22984	23268	23631	23852

tandis que le quartz donne :

75004	75809	76800	78346	(1).

326. Ce pouvoir rotatoire est modifié par plusieurs causes. Les unes purement physiques, comme celle de la chaleur; les autres chimiques, comme celle des alcalis, ou d'autres corps, d'une action plus ou moins forte.

Influence de la chaleur. — Elle est assez faible sur les dissolutions de sucre pur et a été, jusqu'à présent, négligée dans les études faites entre $+10°$ et $+30°$. Mais il est à désirer de la connaître exactement.

327. *Influence des alcalis.* — Celle-ci n'est pas du tout négligeable. Dubrunfaut a observé le premier cette influence : il crut reconnaître plus d'action pour la chaux que pour la potasse : mais le contraire paraît établi (2).

J'ai trouvé, pour la chaux, une diminution des 47 centièmes du pouvoir rotatoire. Des quantités équivalentes de potasse, soude et baryte m'ont paru produire un effet égal.

La chaux a été employée à saturation : 16gr,15 de sucre et 12 grammes de chaux (du marbre) dans 100 cc.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIV, 407.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVIII, 99.

328. L'influence des alcalis sur le pouvoir rotatoire a été l'objet d'une nouvelle étude par Bodenbender. Ce chimiste ajoutait au sucre 1 équivalent d'alcali, et il a trouvé :

	Sucre.
1 partie de chaux éteint le pouvoir rotatoire de.....	1.12
1 partie de baryte — —	0.426
1 partie de strontiane — —	0.597

Ces nombres sont en raison inverse des équivalents, ce qui revient à dire : 1 équivalent de chaque base éteint le pouvoir d'une même quantité de sucre (1).

Cette quantité serait un peu plus de 31 grammes ou environ 1/5 de l'équivalent, 171.

Mais Sostmann a montré que l'état de concentration fait varier l'influence des alcalis.

	DISSOLUTION DE SUCRE		
	5 p. 100.	10 p. 100.	20 à 25 p. 100.
1 partie de potasse KO éteint le pouvoir de..	0.426	0.650	0.915
1 partie de soude NaO — —	0.650	0.907	1.114 1.319
1 partie de carbonate $KO.CO^2$ —	»	0.143	0.185
1 partie de — $NaO.CO^2$ —	»	0.093	0.254 (2).

On remarquera, toutefois, dans ce second tableau, l'accord des résultats pour une même liqueur avec ceux de Bodenbender.

329. La diminution du pouvoir rotatoire causée par la chaux a été étudiée par Jodin.

Une solution renfermant $8^{gr}.46$ de sucre et $1^{gr}.16$ de chaux, dans 100 cc., a un pouvoir réduit de 16 pour 100, $62^{o}.01$ au lieu de $73^{o}.8$.

Le sucre inverti perd aussi de son pouvoir, et laisse revenir le plan vers la droite.

Une solution renfermant $23^{gr}.36$, $C^{12}H^{12}O^{12}$, dans 100 cc., perdait 0.90 de sa force primitive. L'auteur a étudié les diminutions spéciales du glucose et du chylariose ; il a trouvé :

Pour le glucose, diminution de 34 pour 100.
Pour le chylariose, — 40 —

(1) *Zeitschrift für Zucker Industrie*, XV, 157.
(2) *Idid.*, XVI, 82 et 172.

Mais l'auteur n'a pas distingué la vraie nature du sucre inverti; je ne donne ses nombres qu'à titre de renseignement (1).

Lebel a présenté récemment des considérations sur le même sujet. Malheureusement ces considérations reposent sur les idées d'atomicité, les plus décevantes chimères dont on ait jamais embarrassé la science; je suis forcé d'y renvoyer le lecteur (2).

330. Il n'est pas inutile de faire observer combien la nature du dissolvant, même inactif, peut avoir d'influence sur le pouvoir rotatoire.

D'après Biot, on savait cette influence très-grande sur l'acide tartrique (3).

Jodin a montré des faits analogues pour le sucre inverti (4) Rochleder pour le camphre (5), Bouchardat pour le décidène (essence de térébenthine) (6). Récemment Oudemans a donné un tableau d'où j'extrais :

	Dissolvant inactif.	Proportion.	Pouvoir rotatoire.
Sucre.....	Eau.....	0.056	66.9 ↗
—	Alcool à 50....	0.050	66.4 ↗
Brucine.....	Alcool.....	0.054	85 ↖
—	Chloroforme....	0.019	127 ↖

Pour le sucre, la différence est presque insignifiante; pour la brucine, elle est énorme (7).

331. L'alcool diminue considérablement le pouvoir rotatoire du sucre inverti, d'après Jodin (8).

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, I, 432. — *Journ. de pharm.* [4], XVIII, 251.
(2) *Bull. de la Soc. chim.*, XXII, 342.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVI, 139, et LIX, 229.
(4) *Comptes rendus*, LVIII, 613.
(5) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVI, 264.
(6) *Comptes rendus*, LIX, 1037.
(7) *Journ. de pharm.* [4], XVIII, 251.
(8) *Bull. de la Soc. chim.*, I, 432.

NATURE DES DISSOLUTIONS			DENSITÉ de la solution.	ROTATION		
sucre inverti.	alcool.	eau.		observée.	calculée.	Différence.
$C^{12}H^{12}O^{12}$	à 98 c.	—	à + 9°	tube de 200mm	p. + 8°	—
gr. 0.1850	»	0.8911	1.0761	—10°68	—28°8	18°12
0.1850	0.0813	0.7974	1.0637	—10°01	—27°	16°99
0.1853	0.1611	0.7066	1.0530	— 9°22	—24°9	15°68
0.1844	0.2391	0.6176	1.0411	— 8°45	—22°9	14°45
0.1850	0.3232	0.5174	1.0256	— 7°84	—21°4	13°56
0 1850	0.4036	0.4174	1.0060	— 7°03	—19°0	11°97

La chaleur modifie, en outre, le pouvoir rotatoire, et peut le rendre dextrogyre.

Une solution marquant 7°.8 ↖ à + 8°.5, donne zéro vers + 56 degrés et 1°.32 ↗ à + 68 degrés.

L'alcool paraît agir sur le chylariose seul.

332. Dans le but de construire un saccharimètre optique, Biot a déterminé soigneusement le poids de sucre nécessaire pour produire la même déviation du plan de polarisation qu'une plaque de quartz épaisse de 1 millimètre. Il a trouvé ce poids égal à 16gr.471, qui doivent être dissous au volume de 100 centimètres cubes, et observés dans un tube de 200 millimètres de longueur. La solution ainsi constituée doit, en d'autres termes, avoir 200 fois l'épaisseur du quartz pour produire la même rotation (1).

En 1849, Dubrunfaut proposa 16.39 (2).

Ce fut un peu plus tard, en 1852, que Clerget, d'après des expériences nouvelles, indiqua le chiffre 16gr.35 au lieu de 16.471 pour le poids de sucre candi pur, capable, en dissolution dans l'eau, à 100 cc., de produire, sous une épaisseur de 200 millimètres, la même rotation que 1 millimètre de quartz (3).

Plus tard encore, en 1869, ce chiffre de 16gr.35 fut l'objet d'une contestation sur une expérience jugée convaincante et qui donnait 15.976 (4); mais l'auteur n'ayant pas, comme il l'aurait fallu,

(1) *Comptes rendus*, XXVI, 305.
(2) *Comptes rendus*, XXXII, 349 et 456.
(3) *Comptes rendus*, XLIII, 920.
(4) *Journ. de pharm.* [4], X, 109.

appuyé ses raisons par des expériences plus nombreuses, le chiffre de Clerget fut conservé.

Je puis affirmer avoir étudié cette question à plusieurs reprises, avec du sucre candi purifié, ou recristallisé pour mes diverses recherches, et toujours le nombre 16.35 m'a paru, dans des saccharimètres différents, s'écarter de *un demi-centième* au moins de la puisssance de 1 millimètre de quartz. Il est vrai que cette différence, qui serait peu sensible, conduit

En plus, au chiffre.....	17gr.1675
En moins, au chiffre.....	15gr.5325

par conséquent, *dans le saccharimètre*, il est impossible de se prononcer entre 16.35 et 16.471; Clerget a mesuré le poids du sucre par de nombreuses comparaisons faites avec l'appareil de Biot et des plaques de quartz *très-pur* et d'épaisseurs diverses. Il n'y a eu, pendant longtemps, aucune raison sérieuse de modifier son résultat.

Aujourd'hui, ce chiffre ne saurait être conservé; il doit être diminué et réduit à 16.15, comme je l'ai proposé, d'après les expériences de Broch (1) et celles de V. de Luynes et A. Girard (2).

Broch a fait usage d'une méthode très-précise (déjà employée par Fizeau et Foucault), pour déterminer la rotation du plan de polarisation produite par une plaque de quartz de 1 millimètre d'épaisseur : cette rotation doit être rapportée à l'une des raies du spectre, la raie D de Frauenhofer, et Broch a obtenu, comme moyenne de 18 observations sur des « plaques d'épaisseurs très-diverses, les unes dextrogyres, les autres levogyres », l'angle de 21°,67 ou 21° 40′ pour 1 millimètre d'épaisseur.

De Luynes et Girard ont fait usage d'une seule plaque mesurée avec de grands soins, par Tresca fils, et ont trouvé l'angle de 21° 48′, à 4 minutes près.

Dans les études de Broch, la lumière était pure : c'était la lumière solaire décomposée par un prisme : dans celles de de Luynes et

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIV, 119.
(2) *Comptes rendus*, LXXX, 1354.

Girard, la lumière était celle du gaz salé (chlorure de sodium), où l'on retrouve « toujours un peu de vert et de violet ».

Il est donc nécessaire, pour approcher de la vérité le plus possible, de prendre la moyenne des deux nombres de Broch et des deux chimistes français :

$$\frac{21^\circ.10 + 21^\circ.48}{2} = 21^\circ 44',$$

nombre qui, introduit dans la formule déduite de

$$p = \frac{dV}{lR} \qquad R = d\,\frac{V}{lp},$$

donne :

$$p = 21^\circ 44' \frac{100}{67^\circ 18' \times 0.20} = 16^{gr}15.$$

La rotation $R = 67^\circ 18'$ est la moyenne de 13 observations faites par de Luynes et Girard; en voici le tableau :

	POUVOIR ROTATOIRE à la lumière du gaz salé.			
1° Sucre cristallisé dans l'alcool et séché....	»	67°.3	»	»
2° Sucre raffiné, première qualité (C. Say)...	67°.2	67°.3	67°.4	67°.3
3° Poudre blanche, betteraves (Gonesse)....	67°.25	67°.3	67°.3	67°.4
4° Poudre blanche lavée à l'alcool, séchée...	67°.35	»	67°.4	67°.3
5° — Camus (Clugny Guadeloupe)..	»	»	»	»
— lavée et séchée.....	»	»	67°.4	»

En moyenne..... 67°.31 = 67° 18'.

Le nombre $16^{gr}.15$ peut donc être considéré comme suffisamment précis et définitif. Nous l'emploierons dans tout le cours de notre ouvrage.

333. Il n'en est pas de même des données que Biot a cru pouvoir établir pour l'inversion. Ses études, malgré les soins minutieux et l'habileté fort peu contestable dont il a fait preuve, ne pouvaient le conduire à un résultat aussi précis, même dans le cas du sucre pur, où il est *possible* de produire l'inversion avec assez de régularité, mais surtout dans les cas des jus, sirops et mélasses, où la présence des substances étrangères ne permet plus une inver-

sion aussi précise. Dès les premiers jours, on jeta les hauts cris contre l'emploi de ce *détail* saccharimétrique avec un ensemble et une vigueur dont la justesse ne pouvait être cependant appréciée comme elle le serait aujourd'hui. On croyait alors à l'espèce *sucre inverti :* on y voyait le mélange indiqué § 135; mais j'ai, depuis, signalé l'infinie variabilité de cette prétendue *espèce*, et il n'est plus possible maintenant de s'arrêter à une idée si manifestement inexacte.

334. Le maximum de l'inversion sous l'influence des acides a été déterminé par Biot : d'après ce savant, il « est généralement » 38/100 ou 0,38 de la déviation primitive, l'une et l'autre étant » mesurées à un degré d'épaisseur et dilution égal, ou ramenées à » cette condition par le calcul. Avec l'acide sulfurique, ce rapport » d'inversion appliqué à la même teinte de passage paraît être un » peu plus fort; les expériences le donnent en moyenne égal à » 0.3867. Le progrès de l'inversion pour ce second acide est plus » lent que pour l'hydrochlorique à moins qu'on n'élève artificielle- » ment la température jusqu'à 60 ou 70 degrés, auquel cas le maxi- » mum d'inversion se produit presque instantanément, le mélange » ne cessant pas d'être incolore. Les nombres que l'on vient de rap- » porter pour les deux acides sont des moyennes entre les expé- » riences faites sur des échantillons de sucre de cannes réputés très- » purs, mais qui sans doute ne pouvaient pas l'être rigoureusement; » et les petites différences que présentaient entre eux les résultats » partiels pouvaient légitimement s'attribuer au défaut d'idendité » absolue, qu'il est impossible d'obtenir dans ces échantillons quand » ils proviennent de fabrications diverses (1). »

J'ai cité ce passage en entier pour montrer à quel point de précision Biot avait porté cette détermination. Et pourtant je dois ajouter que le maximum dont ce savant trouvait la limite un peu plus éloignée par l'acide sulfurique, m'a paru dans les innombrables déterminations faites par moi, ou sous mes yeux, pouvoir être reculé

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LII, 58.

plus encore, 'ai trouvé jusqu'à 41 et même 42/100 dans les inversions produi.es lentement, soit avec l'acide chlorhydrique, soit avec l'acide sulfurique. La différence en plus est 42-39 ou 4/39 ou 1/13.

335. Il a été bientôt démontré que le coefficient d'inversion était fortement modifié par la température. Clerget fit une étude attentive de cette modification. Il trouva pour l'acide chlorhydrique

à + 10°	0.39
+ 13°	0.38
+ 30°	0.29 environ.
+ 35°	0.26

et il reconnut que cette diminution si forte est proportionnelle à la température, au moins de +10 à +35 degrés.

Ces chiffres devaient être rapportés à un poids de 16gr.471 dissous dans l'eau pure au volume de 100 centimètres cubes.

L'inversion est produite en ajoutant 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant et, portant les 110 centimètres cubes à +68 degrés, dans un bain-marie, pendant un quart d'heure environ. Après refroidissement, on observe le mélange dans un tube de 22 centimètres, c'est-à-dire sous une épaisseur 22/20=11/10, pour corriger l'affaiblissement de la rotation produit par l'acide, dont le mélange a augmenté le volume du liquide sucrée de 100 à 110 et réduit l'action du sucre dans le rapport 10/11 (§ 364).

336. Les notions théoriques, dont nous venons de lire un résumé aussi bref que possible, vont nous permettre d'expliquer nettement la construction des trois saccharimètres employés aujourd'hui. Le saccharimètre Soleil, ou *à couleurs*, instrument admirable dû au génie d'un opticien français, et perfectionné par son gendre, Duboscq; puis le saccharimètre *à pénombres*, imité du précédent, par Jellett et Cornu (ce dernier aidé de Duboscq); et enfin le nouveau saccharimètre à pénombres de Laurent.

SACCHARIMÈTRE A COULEURS OU SACCHARIMÈTRE SOLEIL

337. Avant de commencer la description de cet instrument, nous devons ajouter quelques détails sur une disposition donnée aux rhomboèdres de spath calcaire pour en rendre l'emploi, comme polariseur, ou comme analyseur, beaucoup plus commode. Cette disposition, due au physicien anglais Nichol, a pour but de ne conserver qu'une des deux images produites par la double réfraction. La concomitance de l'image ordinaire et de l'image extraordinaire est une gêne dans certaines études de polarisation, et surtout dans un instrument de pratique industrielle comme le saccharimètre, Nichol a indiqué le moyen suivant pour conserver seulement l'image extraordinaire :

On choisit un cristal de spath clivé de manière à obtenir une longueur triple de la largeur, et on scie ce cristal, par ses angles obtus, de manière à en faire deux prismes triangulaires P,P′ (fig. 22).

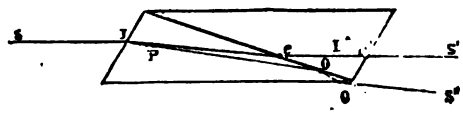

Fig. 22.

C'est une sorte de lunette divisée en trois parties :

1° Le polariseur contenant les pièces P et R;

2° La case des tubes de dissolution sucrée BC;

3° L'analyseur formé des pièces O, K, B, G, L, L′, N.

338. Le polariseur se compose d'un *prisme biréfringent* P, imité du prisme Nichol, pour rejeter l'image extraordinaire et conserver seulement l'ordinaire; on obtient ce résultat en prenant un prisme triangulaire de spath, représenté par la partie droite de P; et l'assemblant avec un prisme lenticulaire de verre représenté par la partie gauche. Ce second prisme remplit une double fonction; il *achromatise* la lumière qui traverse les deux prismes, et,

par sa forme lenticulaire, il rassemble en un faisceau parallèle les rayons divergents émis par la flamme (d'une lampe, d'une bougie,

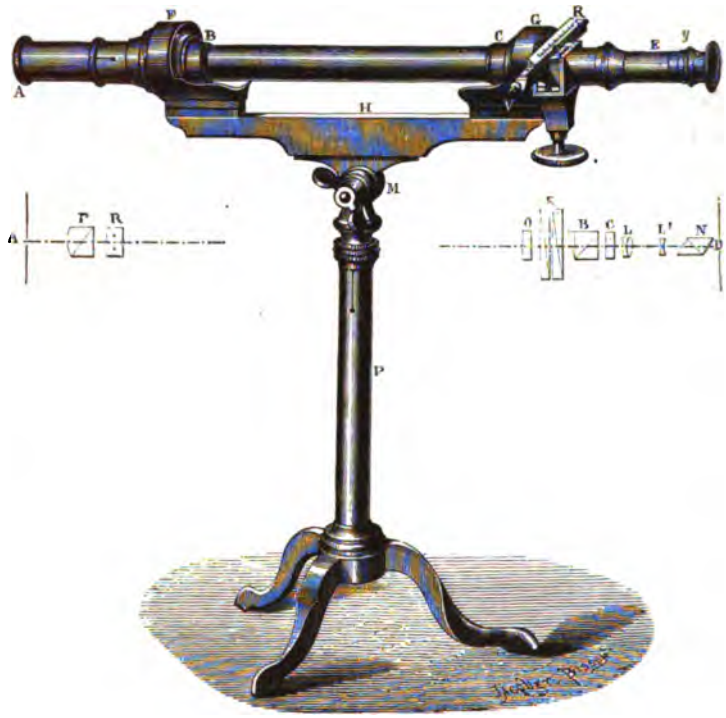

Fig. 23.

et mieux, du gaz). Le foyer de sa courbure est *f*, à 20 centimètres, en avant de A, où l'on doit toujours placer le centre de la flamme.

On interpose entre ces deux prismes une couche mince de térébenthine (du *pinus abies*, dite *baume de Canada*). Cette simple addition est suffisante pour jeter de côté l'une des images, l'image ordinaire, et ne conserver que l'autre, l'image extraordinaire. Voici pourquoi :

L'indice de réfraction extraordinaire dans le spath..... = 1.4833
L'indice de réfraction extraordinaire dans le baume.... = 1.5490
L'indice de réfraction ordinaire dans le spath..... = 1.6543

Avec les dimensions données au prisme, il est facile de calculer l'angle sous lequel arrivent les deux rayons, ordinaire et extraordinaire, à la surface du baume, et de reconnaître que ces angles sont :

1° Pour le rayon ordinaire, plus grand que l'angle limite de réflexion totale, ce qui amène ce rayon IO à se réfléchir totalement en O, et se jeter de côté ou en dehors du prisme, suivant OO'S''.

2° Pour le rayon extraordinaire, plus petit que l'angle limite, et, par conséquent, le rayon I*e* traverse le baume, et continue sa route presque droite en *ee*'S'.

Cette disposition ingénieuse est extrêmement utile pour le saccharimètre.

La seconde pièce, R, est la plus importante de l'instrument, la *plaque à deux rotations*, dont le génie de Soleil a fait un moyen précis de mesure. Cette plaque est un assemblage de deux demi-disques de quartz, l'un dextrogyre, l'autre levogyre, de même épaisseur (fig. 24). La lumière, polarisée par le prisme P, dans le plan vertical où la section principale du spath est soigneusement placée, donne, après son passage au travers de la plaque R, deux demi-faisceaux dont le plan de polarisation n'est plus vertical; le plan du demi-faisceau de droite est tourné à droite, d'un angle α, qui dépend de l'épaisseur du quartz, et le plan du demi-faisceau de gauche est tourné à gauche du même angle α, puisque l'épaisseur est exactement la même (§ 323). Pour le rayon jaune, la déviation est de 90 degrés à droite ou à gauche, en donnant à la plaque l'épaisseur de $3^{mm},75$.

Fig. 24.

Voici en quoi consiste l'analyseur, dans cet instrument :

La lumière, examinée sans analyseur, après son passage au travers de cette plaque, ne paraît pas changée; mais, avec l'analyseur, elle produit deux couleurs vives, déterminées par l'épaisseur des quartz. Ces deux teintes sont les mêmes, et c'est leur identité que Soleil a eu l'ingénieuse pensée de donner pour base aux mesures des quantités de sucre.

L'interposition d'un tube de liqueur sucrée C, entre la plaque à deux rotations et l'analyseur, fait tourner en même temps les deux

plans vers la droite. Si cette rotation nouvelle est d'un angle α', le plan du demi-faisceau de droite est porté à $\alpha + \alpha'$ de la verticale, en même temps que le plan du demi-faisceau de gauche en est rapproché à $\alpha - \alpha'$. L'analyseur fait voir aussitôt deux demi-disques de couleur différente, dont le contraste est frappant pour l'œil, même quand le tube ne renferme qu'une très-petite quantité de sucre en dissolution. Ces deux demi-disques, produits comme nous l'avons expliqué § 317, 2°, sont colorés de nuances *complémentaires*, évidemment, pour toutes les doses de sucre. Nous en donnons des exemples § 362.

339. Pour mesurer exactement ce sucre, Soleil a imaginé de détruire son action par un *compensateur*. Quelle que soit la quantité du sucre, tournant à droite, il est toujours possible de compenser la rotation par une lame proportionnelle de quartz tournant à gauche, et, pour avoir cette lame proportionnelle à une quantité quelconque de sucre, voici l'admirable invention de Soleil :

Une lame de quartz, tournant à gauche, est sciée en deux prismes égaux, fig. 25 (vue en plan).

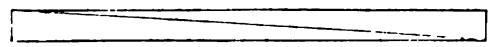

Fig. 25.

Chacun des deux prismes est fixé dans un cadre de laiton dont la

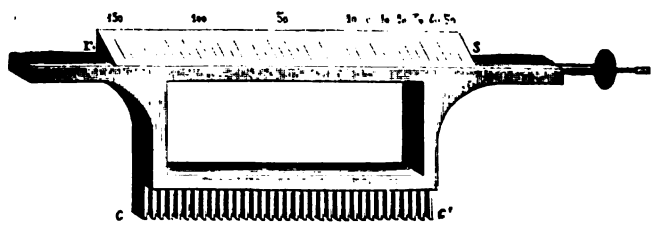

Fig. 26.

traverse inférieure porte une crémaillère, fig. 26 (perspective) ; le

deuxième cadre en porte une semblable *dd'*; placés comme l'indique la figure 27 (vue en plan), ces deux cadres peuvent être mus parallèlement, suivant la ligne XY, par un pignon *p*, et il est facile de voir que l'un des cadres marchant vers X, l'autre marche vers Y, ce qui réduit de plus en plus l'épaisseur de la *lame* de quartz, toujours constituée sur l'axe *go* du saccharimètre par les deux prismes ou coins, *ih*, *mk*.

Non-seulement on possède ainsi la *lame à épaisseur variable* nécessaire pour compenser les rotations d'une liqueur sucrée quelconque, mais on peut mesurer cette épaisseur avec une grande précision; pour cela, le cadre *cc'* porte, à sa partie supérieure, un prisme d'ivoire *rs* (fig. 26), et le cadre *dd'* porte de même, à sa partie supérieure, un repère *a*, fig. 27 (vue en plan), qui glisse sur l'échelle divisée du prisme. Cette échelle marque zéro quand les extrémités *h* et *m* des lames prismatiques de quartz sont amenées à séparation par le mouvement de *cc'* vers X et de *dd'* vers Y (fig. 27);

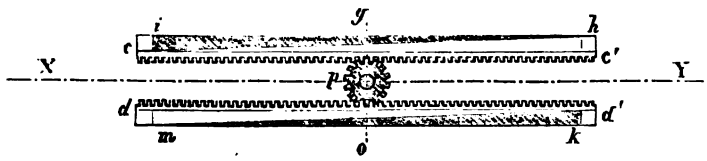

Fig. 27.

elle marque 100 quand les deux lames sont ramenées à l'exacte correspondance de *i* avec *m* et *h* avec *k*, condition dans laquelle la somme de leurs épaisseurs est en tous les points égale à 1 millimètre. L'unité de cette division représente donc directement un centième de millimètre de quartz, et, indirectement, un centième des 16^{gr}.15 de sucre, qui produisent une égale rotation quand on observe, sous une épaisseur de 200 millimètres, leur solution faite au volume de 100 cc.

Lorsque la solution de sucre a été traitée par les acides, ou par un autre agent qui change le sucre en un mélange tournant à gauche (comme nous le verrons plus loin), le compensateur que nous venons de décrire, ne pourrait plus fonctionner. Soleil a fait

disparaître cet inconvénient par l'adjonction de la plaque O en quartz dextrogyre. L'expérience a montré que l'*inversion* du sucre, (on appelle ainsi le renversement de sens de son pouvoir rotatoire) ne dépasse jamais 38 degrés à gauche, d'après Biot (42 degrés Maumené), — toujours pour les 16gr.15 dissous au volume de 100 cc. — Pourvu donc que la plaque O ait une épaisseur de 38 centièmes de millimètre *au moins* (ou 42), on est assuré que la rotation *résultante* sera toujours à droite, et permettra l'emploi du compensateur levogyre dans tous les cas.

Soleil donne à la plaque O une épaisseur plus grande que 38 centièmes de millimètre, et fait dépendre de cette épaisseur celle des deux lames du compensateur. Supposons que l'épaisseur de la plaque O soit juste de 71 centièmes de millimètre (elle peut être quelconque), il faudra, pour fixer le zéro du compensateur, amener

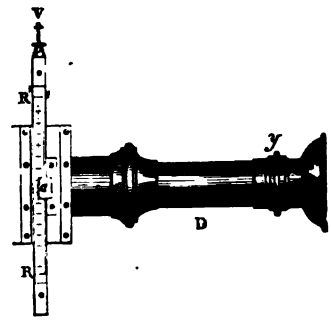

Fig. 28.

les deux prismes de quartz à la position où leur épaisseur totale représente 71 centièmes de millimètre. On détermine ensuite facilement le point 100 de l'échelle; puisque ce point doit correspondre à la rotation produite par une plaque de quartz de 1 millimètre, il suffit de placer dans la case des tubes, perpendiculairement à l'axe du saccharimètre, une plaque de cette épaisseur bien exacte, et de faire marcher les prismes du compensateur jusqu'au rétablissement de l'égalité des deux teintes, ce qui aura lieu quand leur épaisseur totale aura 171 centièmes de millimètre. La longueur des des deux prismes est déterminée par la condition de fournir

150 degrés pour les rotations à droite et 50 degrés pour les rotations à gauche, soit 200 degrés en tout, et de donner à chaque degré une longueur suffisante pour être appréciée nettement avec une loupe (1). 7 centimètres conviennent à cette double exigence.

Les lames prismatiques du compensateur peuvent être attachées de deux manières distinctes à l'échelle des degrés et au repère indicateur. On peut laisser marcher le repère *vers la gauche*, sur l'échelle des degrés, même lorsqu'il indique des degrés de *rotation à droite*, et c'est ce que Soleil a fait. Il serait facile d'éviter ce petit désagrément, et il est regrettable que notre éminent opticien ne l'ait pas évité, car un Allemand, nommé Ventzke, qui l'a contrefait, n'a pas manqué de donner ce léger perfectionnement, cette deuxième manière d'employer le compensateur, comme un titre suffisant pour offrir le saccharimètre Soleil, ainsi modifié, sous son propre nom.

Il est vrai que Ventzke a encore ajouté des détails insignifiants qu'il avait vus en France, une chambre pour envelopper la flamme éclairante, et ne laisser rayonner que le faisceau dirigé dans le saccharimètre, etc.

Il semble que le compensateur, muni de la plaque rectificatrice D, puisse être la dernière pièce du saccharimètre; mais il n'en est pas ainsi, nous avons encore devant nous deux difficultés à vaincre, et de nouvelles pièces sont encore nécessaires.

340. La première difficulté résulte des couleurs que présentent les dissolutions sucrées, même après l'emploi des moyens de décoloration que nous avons indiqués. Le plus souvent, malgré cet emploi, les dissolutions conservent une couleur très-faible, mais encore sensible avec l'épaisseur de 200 millimètres. L'observation du degré saccharimétrique est devenue possible, mais elle reste gênée par la teinte spéciale dont on n'a pu se débarrasser complétement. Il y a là une difficulté sérieuse. Soleil, grâce à la connaissance profonde des ressources de l'optique, l'a vaincue de la manière la plus ingénieuse au moyen d'un ensemble désigné par lui :

(1) *Comptes rendus*, XXVI, 305.

Reproducteur de la teinte sensible. Quelle que soit la teinte spéciale du liquide sucré, cette teinte peut être modifiée à volonté par l'addition d'une autre teinte suffisamment vive. On peut développer cette seconde teinte par plusieurs moyens. Soleil a suivi de beaucoup la plus efficace. Il emploie une plaque de quartz, perpendiculaire à l'axe, d'environ 6 millimètres, et la place en C derrière l prisme biréfringent B; cette plaque développe, à l'aide du prisme toutes les teintes du spectre; parmi ces teintes existe toujours celle qui peut *compenser* la couleur du liquide en reproduisant la teinte sensible, quand on tourne d'un certain angle le nichol y (qui est, dans ce but, logé au centre d'une virole).

341. La seconde difficulté, c'est la dispersion des faisceaux lumineux qui traversent l'appareil, suivant la densité des dissolutions étudiées, et suivant les déplacements du compensateur et du nichol. Ramener ces faisceaux à la convergence nécessaire, c'est-à-dire au degré de convergence nécessité par l'œil de chaque observateur, est un dernier but inévitable : on peut l'atteindre au moyen d'une petite lunette de Galilée dont l'objectif est L et l'oculaire biconcave L'. Il est inutile, je crois, d'insister.

Nous verrons plus loin comment fonctionne cet instrument, dont la composition est très-chargée : son usage est beaucoup plus simple.

342. Nous devons, en passant, mentionner le saccharimètre Wild, publié en 1864, où la rotation du plan de polarisation est mesurée au moyen du polariscope de Savart. L'erreur ne dépasserait pas 3' avec le verre rouge, et même 1' avec la lumière de l'alcool et du sel. A ma connaissance, aucun laboratoire, en France, n'a préféré cet instrument (1).

(1) Il faut remarquer l'utilité de l'achromatisme pour les lames du compensateur comme pour tous les prismes. Chacun d'eux est achromatisé par du verre, avec lequel il forme une lame à faces parallèles. — Le verre n'a pas de pouvoir rotatoire.

SACCHARIMÈTRE A PÉNOMBRES

343. J'ai donné ce nom à un instrument où la plaque à double rotation produit, au lieu de couleurs vives, deux pénombres plus ou moins voisines de l'ombre pure, ou obscurité complète.

Ce nouveau saccharimètre est à la fois plus simple et plus précis que celui de Soleil. Il repose en réalité sur l'une des deux pensées de cet habile inventeur, celle de juger la vraie position donnée au plan de polarisation, par la liqueur sucrée, au moyen d'une *plaque*

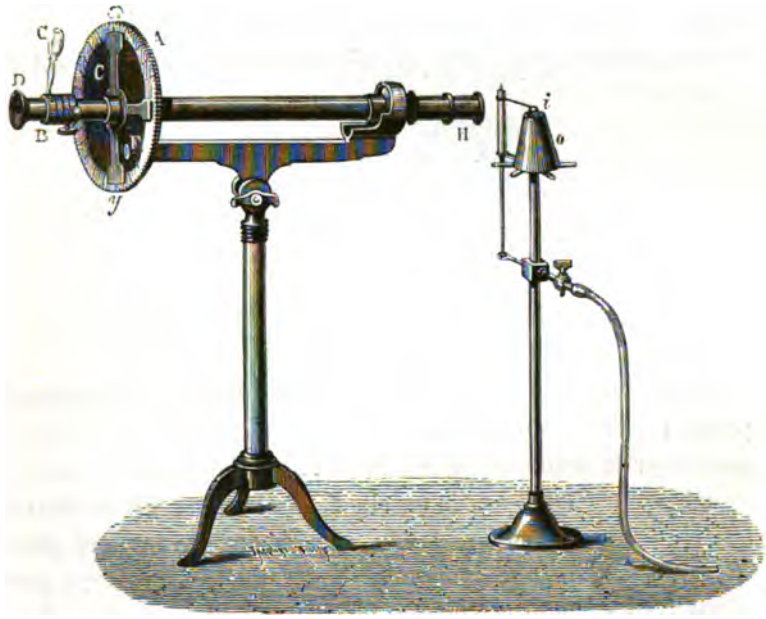

Fig. 29.

à deux rotations. Mais au lieu de produire ainsi deux couleurs vives et de les ramener à l'identité, c'est à faire naître deux pénombres également obscures que s'est attaché Jellett, physicien irlandais. Ce savant professeur destinait le prisme de Nichol, qu'il a modifié dans ce but (comme nous le dirons tout à l'heure), à des

recherches générales. Un peu plus tard, il eut la bonne pensée d'appliquer son prisme aux mesures saccharimétriques; mais le saccharimètre composé par cet ingénieux physicien laissait énormément à désirer. C'est Cornu, l'un de nos physiciens les plus distingués, qui a su faire employer le prisme Jellett avec un grand succès. D'après les indications de Cornu, Duboscq, le successeur de Soleil, a construit ce prisme avec les dimensions calculées pour obtenir les meilleurs effets. Il fallut d'abord perfectionner le prisme de Jellett; au lieu d'un nichol, il a choisi le prisme biréfringent dont nous montrerons les avantages : il a en outre heureusement amélioré la construction de l'analyseur. — Le concours de ces trois habiles personnes a produit l'instrument que nous allons décrire.

Il ressemble beaucoup, d'aspect général, au saccharimètre Soleil,

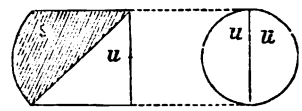

Fig. 30.

et se compose encore de trois parties (fig. 29) : le polariseur H, la case des tubes, et l'analyseur de C en D.

Le polariseur est un prisme biréfringent formé de trois parties : la première, *s* (fig. 30), est un verre lenticulaire dont la courbure a pour foyer la pointe de la flamme d'un brûleur Bunsen, où l'on doit tenir la nacelle de platine chargée de chlorure de sodium fondu, producteur de lumière jaune monochromatique; cette pointe est (comme pour le saccharimètre ordinaire) à 20 centimètres de *s*. La deuxième partie, *u*, est un prisme triangulaire de spath : c'est la pièce essentielle du polariseur, et voici les particularités de sa construction :

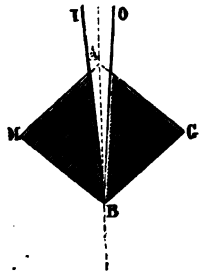

Fig. 31.

Soit (fig. 31) AGBM la coupe verticale et perpendiculaire à l'axe d'un spath dont la section principale AB est placée verticalement. Enlevons à droite et à gauche de cette section les deux *coins* ABO, ABI, chacun de 2° 30′ à

leur sommet B, puis rapprochons les deux *presque moitiés* du spath, de manière à joindre BO et BI dans la verticale : assemblons les deux parties de ce spath au moyen de la térébenthine, comme à l'ordinaire, et nous aurons l'ingénieux polariseur de Jellett, le POLARISEUR A DEUX PLANS, analogue de la plaque à deux rotations de Soleil.

Il est facile de voir que la lumière, dirigée au travers d'un tel prisme, parallèlement à son axe, et reçue par un analyseur de Nichol, sera éteinte *presque entièrement*, sera diminuée au même degré, quand la section principale de cet analyseur sera horizontale. Il n'est pas moins facile de voir que le moindre mouvement de l'analyseur, soit à droite, soit à gauche de la verticale, détruira l'égalité des deux *pénombres* ainsi produites; quand l'analyseur sera en croix pour la moitié *gauche* de ce premier prisme, il s'en faudra de 5 degrés qu'il le soit pour la moitié *droite*. L'obscurité sera complète (ou à peu près) pour la moitié gauche, et il restera une lumière sensible pour la moitié droite. Nous n'avons plus qu'un mot à ajouter : Si vous faites tourner l'analyseur de 2 degrés et demi au delà de la position croisée pour la moitié gauche, si vous le mettez à 92° 30′ de la section principale de la moitié gauche, vous rendrez un peu de lumière à cette moitié; vous diminuerez en même temps un peu plus la lumière déjà faible de la moitié droite : vous amènerez ainsi la *presque obscurité* des deux moitiés à une égalité absolue, car toutes deux seront à 87° 30′ de la section principale de l'analyseur. C'est là ce que Jellett a voulu pour nous fournir un moyen d'observation saccharimétrique plus précis et plus simple.

Une dissolution sucrée peut être examinée entre les deux nichols comme entre la plaque à double rotation de Soleil et son compensateur à deux coins de quartz, autre partie non moins admirable de son saccharimètre. La solution sucrée tourne le plan de polarisation d'un certain angle; mais cet angle est le même pour les deux moitiés du polariseur à deux plans, et la lumière qui a traversé d'abord ce polariseur, puis le tube de liqueur sucrée, se présente à l'analyseur dans des conditions identiques. On peut donc juger la déviation produite par le sucre, non plus en se servant de l'égalité de deux

lumières, mais en se servant de l'égalité de deux obscurités. Jellet a conservé le principe si précieux de Soleil, et il en a trouvé une application plus sûre en évitant la fatigue dont l'œil est fatalement obsédé par la comparaison de deux couleurs plus ou moins vives. La sensation qu'on éprouve dans le nouveau saccharimètre ne cause plus la fatigue (on peut presque dire la douleur) inévitable dans une pratique un peu prolongée du saccharimètre ordinaire. L'extinction progressive de la lumière cause un véritable bien-être relatif; la comparaison des deux obscurités devient de moins en moins laborieuse, et plus on se rapproche du terme, plus la délicatesse de l'œil s'exerce avec facilité.

Les nombreuses expériences dont je me suis occupé m'ont prouvé de plus en plus l'utilité de la nouvelle méthode. Les personnes les plus étrangères aux observations optiques ont saisi du premier coup, sans aucune peine, l'égalité des deux *pénombres*, et elles se sont toujours trouvées d'accord avec ma propre observation. La précision de la nouvelle méthode est plus grande par plusieurs raisons :

1° Parce que la comparaison des deux obscurités est plus facile que celle des deux couleurs vives; dans certains cas, vous le savez, il faut d'autres teintes que la *teinte sensible*, et la *compensation* n'était plus, en pareil cas, rigoureusement proportionnelle à la quantité du sucre (1).

2° La mesure dans le nouveau saccharimètre est essentiellement angulaire. On peut donc faire la lecture sur une échelle dont la grandeur n'aurait pas de limites.

3° Il est facile d'employer des liqueurs d'une grande concentration, et, par conséquent, d'affaiblir le rapport des erreurs d'observation.

344. Le *saccharimètre à pénombres* mérite un historique

(1) La lumière employée pour le saccharimètre à pénombres est la lumière monochromatique, c'est-à-dire simple. Jusqu'à présent, tout concourt à faire préférer la lumière jaune produite par le chlorure de sodium placé dans la flamme du brûleur de Bunsen. — Ce point est essentiel

complet et exact. Jellett a publié, dès le 25 juin 1860, dans les *Proceedings* de l'Académie royale de Dublin, une note *sur un nouveau prisme analyseur*, qui est celui dont j'ai donné un aperçu très-suffisant dans la description susdite. Cette admirable idée n'était pas restée dans le temple des théories; elle en était sortie d'abord sous la forme d'un simple prisme dont l'angle de croisement, essayé d'abord à 7 degrés, le fut ensuite à 3° 30′ avec un succès évident.

Un peu plus tard, le 26 janvier 1863, l'habile professeur publia, dans le même recueil, l'application de son prisme analyseur dans *un nouveau saccharimètre optique* dont la seconde brochure de Jellett contient la description très-détaillée. L'instrument était construit, son auteur en avait fait une longue étude, et il le proposait comme *capable de donner des résultats plus précis que ceux qu'on peut obtenir avec l'instrument de Soleil.* Tout en me proposant de ne me livrer à aucune critique du saccharimètre de Jellett, parce que je voudrais n'avoir qu'à prodiguer les éloges à des travaux si difficiles et si honorables, il me sera permis de dire, comme explication du long silence où l'instrument est demeuré presque enseveli, que les dispositions imaginées pour l'emploi du prisme analyseur ne pouvaient rendre cet emploi très-commode dans la pratique et ont retardé beaucoup son adoption. Jellett faisait plonger le tube saccharimétrique dans un autre tube plus large contenant de l'essence de térébenthine (française, c'est-à-dire tournant à gauche) et produisait ainsi la compensation du pouvoir dextrogyre du sucre. — Il suffit de ce détail pour mettre tout le monde à même de bien saisir les inconvénients de cette méthode, et le retard presque inévitable de la généralisation de son usage.

Cornu, revenant il y a quelques années de l'association britannique, fit part à Duboscq de l'idée de Jellett, sur l'emploi du *spath* coupé, pour la fixation du plan de polarisation qu'il destinait lui-même d'abord à ses études de réflexion cristalline. « En causant de mes essais avec Dubosq, écrit Cornu, l'idée nous vint à tous deux d'essayer de couper un *prisme de Nichol*, chose que je croyais très-

difficile. Duboscq me dit qu'il essayerait, et y arriva effectivement d'une façon satisfaisante. »

Le savant professeur ajoute : « L'angle de 40′ de Jellett fut reconnu insuffisant. Je fis faire à Duboscq deux autres prismes de 3 et de 5 degrés. » Ce passage est une erreur échappée à Cornu, sans doute parce qu'il n'a pas eu entre les mains la brochure de Jellett. Le professeur irlandais ne parle pas du tout de l'angle de 40′; il indique, comme je l'ai dit plus haut, les angles, de 7 degrés d'abord, puis de 3° 30′, et c'est à ce dernier qu'il donne la préférence. Cornu se rencontre avec Jellett lorsqu'il prend ses angles entre 3 et 5 degrés.

Ce qui est le principal mérite de Cornu, c'est d'avoir changé complétement la fonction du prisme de Jellett et d'avoir employé ce prisme, non plus comme analyseur, mais comme polariseur. Cornu n'a pas manqué de compléter cette bonne idée par une autre, plus utile encore. Les expériences faites avec la lumière naturelle, composée de sept rayons, ne sont jamais simples : elles donnent à l'observateur un embarras très-grand par le voisinage des plans de polarisation de chaque rayon coloré; lorsque l'analyseur éteint bien exactement les deux images correspondant au rayon jaune, les pénombres produites sont un peu éclairées par les rayons voisins. Jellett avait déjà reconnu cette difficulté qui existe dans tous les cas analogues; mais il n'avait pas eu le bonheur de la surmonter. Cornu l'a résolue complétement de la manière la plus précise. Au lieu de laisser entrer dans le polariseur un *faisceau* de rayons, des sept rayons qui composent la lumière blanche, notre savant physicien ne laisse entrer qu'un seul rayon; il suffit, pour cela, de n'admettre que la lumière *monochromatique* produite par le sel marin dans une flamme presque incolore. Cette lumière moins intense que la lumière blanche a besoin d'être rendue la plus éclatante possible. On parvient à remplir la double condition de lumière monochromatique et d'une intensité suffisante, en plaçant un petit morceau de sel marin fondu (chlorure de sodium) dans un bec de Bunsen brillant bleu. Ainsi composé, le saccharimètre à pénombres peut acquérir une précision plus grande que celle du précieux instru-

ment de Soleil et même servir à résoudre certains problèmes de saccharimétrie dont cet instrument ne donnerait pas aussi facilement la solution.

Il me reste à dire la part de Duboscq dans l'éclosion du saccharimètre à pénombres; elle est très-grande, il partage avec Cornu l'honneur d'avoir songé au remplacement du spath par un nichol, et il a eu le mérite de réaliser cette pensée avec son adresse habituelle qui est extrême.

En résumé le saccharimètre à pénombres, comme il arrive toujours dans une invention aussi savante, est le fruit d'une accumulation d'efforts dus à des personnes plus ou moins nombreuses.

Le prisme analyseur, qui en est la partie de beaucoup dominante, est le fruit d'une pensée très-ingénieuse de Jellett; ce savant me permettra, je n'en doute pas, d'ajouter que cette pensée a une filiation étroite avec la glorieuse conception de Soleil, la plaque à double rotation. Cette dernière conduit à une observation précise par l'égalité de deux nuances lumineuses; Jellett arrive au même but par l'égalité de deux pénombres : ce qui peut et doit être considéré comme un cas particulier de la pensée de Soleil.

L'emploi du nichol, au lieu du spath, est une suggestion commune à Cornu et à Duboscq. La réalisation de ce perfectionnement est très-délicate; Duboscq a su la produire de la manière la plus satisfaisante.

Enfin, l'usage d'une lumière monochromatique (chlorure de sodium dans la flamme bleue d'un bec Bunsen) a été indiqué par Cornu pour résoudre une difficulté qui n'avait pas échappé à Jellett.

Par ces trois phases, le saccharimètre à pénombres est devenu l'instrument très-pratique dont Duboscq met en possession toutes les personnes occupées de saccharimétrie. Cornu m'a fait savoir que son polarimètre, présenté dans le cours de l'année 1869, à la Société chimique de Paris, a été adopté par « tous les jeunes chimistes de » l'École de médecine, du Collége de France, de l'École de pharmacie, qui ont bien voulu accoler son nom à celui de l'instrument, quoique Cornu ne se croie pas dispensé de reconnaître que » le principe en a été emprunté à Jellett ».

345. Appeler le nouveau saccharimètre du nom de Cornu m'a paru, je dois le dire, une injustice que la légèreté des jeunes gens pouvait seule expliquer. La reconnaissance envers Cornu ne peut dispenser de la reconnaissance envers Jellett, dont les droits sont antérieurs et supérieurs. — Si l'instrument devait porter un nom d'auteur, assurément nous devrions le désigner par celui du savant professeur irlandais.

Mais un nom seul ne peut récompenser trois personnes, et il m'a semblé plus juste, plus convenable à la dignité des inventeurs, de désigner l'instrument par le principe même qu'ils ont tous les trois développé dans de communs efforts. Ce principe est l'égalité de deux pénombres, et le nom de SACCHARIMÈTRE A PÉNOMBRES fera, pour la gloire des auteurs, autant que leurs noms mêmes, que personne, assurément, n'oubliera lorsqu'on obtiendra de leur bel instrument les services précis dont ils ont su le rendre capable (1). Le nom a été universellement adopté.

DEUXIÈME SACCHARIMÈTRE A PÉNOMBRES OU SACCHARIMÈTRE LAURENT

346. Le saccharimètre à pénombres a été adopté avec tout l'empressement dont il était digne. C'était une raison, pour la famille Soleil, qui comprend si bien que *noblesse oblige*, de chercher à le perfectionner encore.

Le perfectionnement à trouver consistait d'abord à remplacer le prisme de Jellett, si ingénieux, mais d'une exécution si coûteuse et si délicate, par un polariseur très-simple. Un autre perfectionnement était réclamé pour la lumière monochromatique produite par le sel (chlorure de sodium), dans la flamme du bec Bunsen brûlant avec la moindre couleur. Ces deux perfectionnements viennent

(1) Duboscq a bien voulu, à ma demande, tracer sur le cercle de ses instruments une échelle en centièmes de sucre, dont la nécessité, pour les mesures commerciales, nous a paru évidente; je ne saurais trop le remercier d'avoir écouté cet avis, tout en laissant le demi-cercle inférieur muni des mesures angulaires plus convenables pour des recherches de laboratoire.

d'être réalisés avec beaucoup de succès par le deuxième successeur de Soleil, Laurent, gendre de Duboscq.

Parlons d'abord du nouveau polariseur destiné à remplacer celui de Jellett. Laurent le construit avec cette simplicité qui a toujours été l'un des signes du génie; il reprend un polariseur ordinaire, celui du saccharimètre Soleil, et place immédiatement derrière ce prisme biréfringent une lame de gypse, $SO^3CaO(HO^2)$, cristallisé, choisie de manière à donner pour l'analyseur, — qui est le nichol ordinaire, — une teinte jaune correspondant à la raie D de la soude, et du *deuxième ordre*. Cette lame, Laurent en couvre seulement une des moitiés du diaphragme qui la contient (fig. 32).

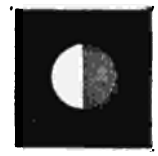

Fig. 32.

Il résulte de cette disposition que la lumière dirigée au travers de ce système peut, si elle est monochromatique, passer tout entière quand les deux prismes, polariseur et analyseur, ont leurs sections principales *perpendiculaires*, et donner l'*ombre* quand les sections sont parallèles. Si la lumière est blanche, les sections parallèles font voir la couleur complémentaire du jaune, un bleu violet.

Rien de plus facile alors que de réaliser une condition restée en *desideratum* dans le premier saccharimètre à pénombres : celle de faire varier les plans de polarisation dans les deux moitiés du faisceau, produit par le polariseur, de l'angle qui convient le mieux pour conserver le maximum de lumière, suivant la teinte du liquide sucré soumis à l'observation. Le prisme de Jellett donne un angle fixe, et c'est là une lacune fâcheuse dont ce savant n'avait pas méconnu la gravité. Laurent comble cette lacune de la manière la plus heureuse en faisant remarquer que les effets de la plaque de gypse changent avec sa position derrière le polariseur. Si donc on tourne ce polariseur d'un angle a, on augmente l'intensité de la lumière dans les deux moitiés du faisceau polarisé, mais en conservant l'égalité de teinte. On peut donc *compenser* à volonté la nuance particulière du liquide sucré, c'est-à-dire tourner, à volonté, le polariseur de l'angle le plus convenable pour conserver le maximum d'éclat de la lumière malgré la teinte de ce liquide. C'est assurément

la solution du problème à la fois la plus générale et la plus économique. On peut aller, au besoin, jusqu'à l'angle maximum de 45 degrés. Ces angles sont donnés par une graduation sur le cercle du polariseur. L'index est fixé au diaphragme du gypse.

Telle est la base du nouveau saccharimètre à pénombres de Laurent. Aux avantages du précédent, celui que Cornu et Duboscq avaient si bien construit en se fondant sur l'emploi du prisme de Jellett, le saccharimètre Laurent joint l'avantage énorme de remplacer un angle fixe, presque toujours insuffisant, par un angle quelconque, suivant le liquide examiné. Il offre ce perfectionnement considérable par l'emploi d'une lame de gypse, d'une valeur intrinsèque nulle et d'une préparation presque grossièrement facile. La lame de gypse, enfermée entre deux lames de verre à faces parallèles, ne craint aucun maniement. Une lame de quartz produit le même effet avec l'épaisseur convenable. On l'emploie aujourd'hui.

Laurent s'est encore préoccupé du second perfectionnement nécessaire aux saccharimètres à pénombres de tout genre : l'emploi d'une lumière vraiment monochromatique. La flamme du gaz mêlé d'air, dans le bec Bunsen, est bleue; au spectroscope, on y trouve un peu de violet et de vert. Le jaune développé dans cette flamme par le chlorure de sodium n'est donc pas pur. Laurent a trouvé le moyen de lui rendre sa pureté en faisant tomber la lumière, avant son entrée dans le polariseur, ou à sa sortie de l'oculaire, sur une lame mince d'un sel, le bichromate de potasse, bien connu pour absorber précisément les rayons bleus, verts et violets dont la flamme souille un peu le faisceau jaune éclatant donné par le sel. Une étude, au moyen du nouveau saccharimètre et du spectroscope, que Laurent a répétée, ne laisse pas le moindre doute à cet égard.

347. Ici j'ouvre une parenthèse pour indiquer les moyens dont je fais usage, afin de donner à la flamme jaune du sel une grande intensité lumineuse, avec une très-faible consommation de gaz et de sel, au besoin. Les figures 33 et 34 représentent les deux meilleurs. Au lieu d'un petit panier en toile de platine, où l'on place le chlorure de sodium, j'emploie une spirale conique en fil de platine *sh*

capable de contenir au moins 2 grammes de chlorure, fondu en une seule masse. Cette spirale, placée dans la flamme, le sommet du cône *s* en bas, fait naître au-dessous de ce sommet un *point* lumineux d'une intensité double au moins de celle que le panier peut fournir. Il suffit, d'ailleurs, d'un très-petit bec Bunsen (Wiesnegg en a construit qui dépensent au plus le dixième du bec ordinaire); tel est *r k* (bec pour cire à cacheter). On peut donner à la flamme une tranquillité absolue, *même dans des courants d'air*, en façonnant le brûleur, en couronne, à trous intérieurs, dirigés suivant la génératrice d'un cône, à 45 degrés environ de l'axe vertical. On fait naître ainsi une flamme *intérieure* ovoïde parfaitement immobile, même quand la flamme *extérieure* est agitée. La spirale, placée de manière à faire coïncider son sommet avec celui de la flamme intérieure, donne le point lumineux très-intense et très-fixe. On

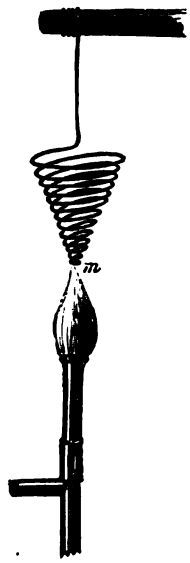

FIG. 33.

FIG. 34.

peut même utiliser le bec ordinaire en porcelaine à vingt-cinq trous. La flamme produite par ce bec, sans verre, offre un dôme intérieur *a m x* d'un bleu très-pâle et complétement immobile; au

sommet *m*, la pointe *s* de la spirale développe le point lumineux avec une intensité extrême. En employant l'hydrogène pur, ce point est absolument monochromatique. La dépense de gaz est notable.

348. Ainsi disposé, le nouveau saccharimètre à pénombres donne une précision extrême, et qui ne sera certainement plus dépassée dans les instruments analogues, si l'on parvient à en imaginer de nouveaux. Les chimistes et les fabricants doivent leur plus vive approbation à Laurent ; ce jeune et habile opticien nous a procuré un moyen simple de construire le meilleur saccharimètre à pénombres avec les pièces du saccharimètre de Soleil. En effet, le polariseur et l'analyseur (avec la lunette de Galilée), sont les mêmes que dans l'instrument primitif. Au lieu de la plaque de quartz à double rotation, il suffit de la demi-plaque de gypse, ce qui entraîne la suppression du compensateur à deux prismes et du reproducteur de la teinte sensible. L'analyseur doit être placé dans le cercle divisé, nécessaire ; mais ces diverses transformations peuvent être opérées avec une faible dépense, sans détruire aucune partie de l'ancien saccharimètre.

Il est presque inutile de parler de quelques détails de construction où Laurent a fait preuve de sa grande sagacité mécanique. Les deux divisions, en centièmes de sucre, et en degrés du cercle, sont concentriquement placées toutes deux au bord supérieur du cercle divisé, de manière à permettre la double lecture presque sans déplacement.

Une petite glace renvoie la lumière sur les divisions pour éviter l'emploi très-gênant d'une lumière auxiliaire. Le bouton, pour mettre au zéro, est mis à l'abri de tout jeu par une combinaison spéciale. Le renversement du saccharimètre, après les expériences, n'expose à aucun choc du cercle divisé contre le pied de l'instrument, etc.

En un mot, l'appareil est un résumé de connaissances scientifiques des plus délicates et de dispositions mécaniques on ne peut plus ingénieuses, mis au service de tous ceux qui s'occupent du sucre pour résoudre le problème difficile de sa mesure quantitative.

Cet instrument est redevenu tout français. Sans oublier ce que nous devons à Jellett, dont la charmante idée, inspirée par celle de Soleil, vient d'inspirer, à son tour, un membre de la famille de notre célèbre opticien, nous pouvons nous féliciter patriotiquement de voir le saccharimètre le plus perfectionné composé de pièces toutes assemblées par suite de conceptions françaises.

349. Voici le dessin du nouveau saccharimètre à pénombres (fig. 35) :

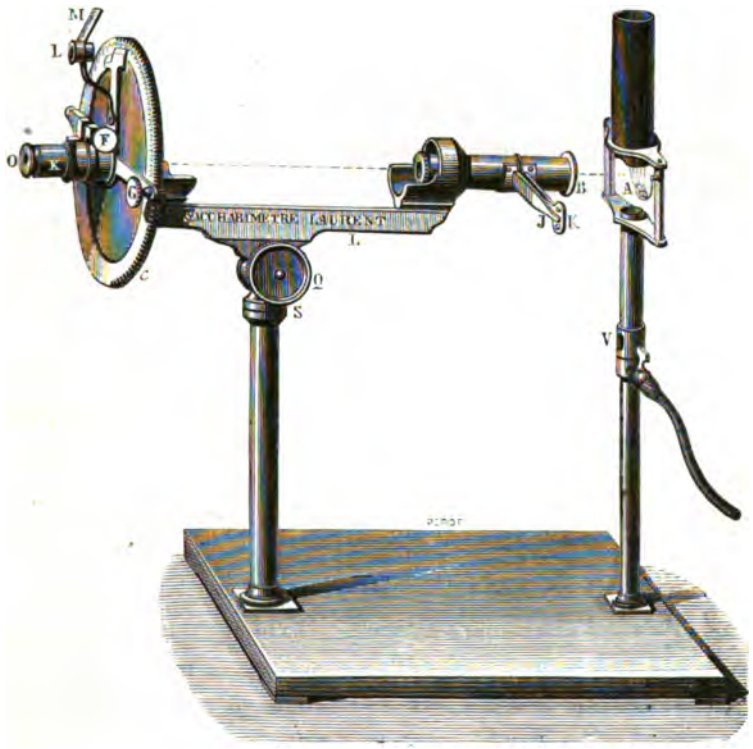

Fig. 35. — Nouveau saccharimètre à pénombres.

E, polariseur ou prisme biréfringent ordinaire ; F, deux cercles : celui de droite portant l'index, et celui de gauche les divisions en degrés du cercle, dont on fait tourner le polariseur devant la demi-

plaque de gypse M, contenue dans le tambour de ce deuxième cercle; O, place qu'occupent les tubes à liquide sucré comme à l'ordinaire; P, cercle divisé en centièmes de sucre et en degrés du cercle; H, alidade avec double vernier, pour lire les deux divisions de ce cercle; C, bouton avec pignon marchant avec les dents taillées à la circonférence de ce cercle pour faire mouvoir l'alidade; J, loupe visant l'une ou l'autre des deux divisions, à volonté, par un mouvement de genouillère; I, miroir réfléchissant la lumière monochromatique sur les divisions; N, tambour contenant l'analyseur (avec lunette de Galilée); K, plaque de bichromate de potasse.

350. *Manipulation de l'appareil.* — Le bec Bunsen brûlant à bleu, ce qui s'obtient en tournant la virole *a*, qui permet à l'air d'entrer et de se mélanger avec le gaz, on place dans cette flamme la cuiller de platine B (ou mieux la spirale dont se sert Maumené) et contenant du sel marin, de manière à avoir le maximum de lumière; puis on dirige l'instrument sur la partie jaune la plus intense, et dans une position légèrement inclinée, très-commode pour l'observation.

Au moyen du bouton molleté C et de la virole D, on le fixe dans la position du maximum de lumière, et l'on place sur l'instrument un tube de 20 centimètres rempli d'eau distillée, que l'on garde spécialement pour cet usage.

On tourne le tube E, de manière que son index coïncide avec la 2ᵉ division, par exemple, du tambour divisé fixe F.

Au moyen du bouton G, on amène l'alidade H vers le zéro, on dirige la glace I de manière à renvoyer la lumière du bec sur celle des deux divisions que l'on désire employer, et l'on rentre ou sort le tube J, portant la loupe, afin de voir très-nettement les divisions du cercle et celles du vernier.

On agit alors sur le tube K, pour le faire sortir ou rentrer, de manière à voir nettement une ligne fixe verticale divisant un cercle (le diaphragme M) en deux moitiés, dont l'une est plus foncée que l'autre. Dans cette position, la mise au point est plus nette.

Alors on amène l'alidade H exactement au zéro, au moyen du

bouton G, et on agit ensuite sur le bouton molleté L, pour établir bien nettement l'égalité de tons des deux demi-disques, pour chaque opérateur.

L'appareil étant réglé pour le zéro, on ôte le tube d'eau distillée et on le remplace par un autre contenant la dissolution à essayer. Les deux demi-disques sont devenus plus clairs, et l'un est un peu plus foncé que l'autre; on tourne alors l'alidade H, au moyen du bouton G, de manière à rendre ce côté de plus en plus foncé, jusqu'à ce qu'il devienne noir; l'on continue, il s'éclaircit, et c'est l'autre qui devient noir à son tour : cela indique que l'on a dépassé le point; on revient alors légèrement en arrière, jusqu'à ce que les deux demi-disques soient bien égaux en intensité, et l'on fait la lecture au moyen de la loupe J.

On est sûr d'être à l'égalité de tons, lorsque, en tournant l'alidade d'un petit mouvement, à droite, puis à gauche, chacun des deux demi-disques devient noir tour à tour.

EMPLOI DES SACCHARIMÈTRES

351. *Préparation des dissolutions sucrées.* — On pèse 16gr.15 de la matière sucrée dont on veut faire l'analyse sur une balance assez sensible pour peser 100 grammes à 5 milligrammes près. Le pesage doit être fait avec toutes les précautions convenables, précautions dont nous allons parler :

1° Pour éviter une erreur très-ordinaire aux personnes peu habituées à l'emploi de la balance, il est bon d'avoir un poids unique, une lame de laiton du poids de 16gr.15 pour faire équilibre à la matière sucrée. Il faut d'ailleurs opérer par la méthode dite de la *double pesée*, c'est-à-dire équilibrer le poids unique, 16gr.15, par des morceaux de laiton et quelques grains de plomb assez fins (cendrée), puis retirer le poids, 16gr.15, et faire de nouveau l'équilibre en plaçant la *matière sucrée dans le même bassin*.

2° Il est de toute nécessité de ne pas laisser l'humidité pénétrer la matière sucrée pendant le pesage. Certains sucres, blancs ou

bruts, sont très-avides d'eau, et absorbent la vapeur atmosphérique avec une grande rapidité. Les enfermer dans un tube ou dans un flacon aussitôt la *prise d'essai*, et déterminer leur poids dans ces vases mêmes est une obligation inévitable.

352. Une fois le poids 16gr.15 de matière sucrée préparé soigneusement, on fait tomber la matière dans une fiole graduée en 100 centimètres cubes (fig. 37). On verse d'abord un peu d'eau

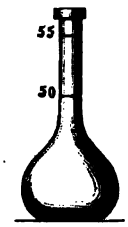

Fig. 36.

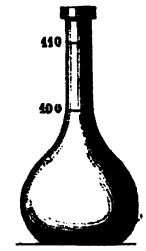

Fig. 37.

distillée, le tiers ou la moitié de la fiole environ, ce qui suffit ordinairement pour dissoudre la matière sucrée, sans le secours de la chaleur (qu'il faut toujours éviter le plus possible), et on ajoute peu à peu de l'eau, avec le soin d'agiter, jusqu'à remplir la fiole au trait 100 centimètres cubes, en bouchant avec le pouce.

L'eau dans les tubes un peu étroits, comme le col de la fiole,

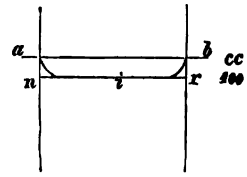

Fig. 38.

présente une surface courbe près du verre, et forme un ménisque concave *aib* (fig. 38).

L'eau doit monter, dans le col de la fiole, jusqu'au trait 100 cc.; il faut en verser assez pour que sa surface véritable corresponde à ce trait : la plus grande partie de cette surface est au niveau de *nir*,

c'est-à-dire au bas du ménisque : c'est donc au bas du ménisque et non à son sommet *ab* que doit correspondre le trait 100 centimètres cubes.

383. Il n'est pas toujours possible de disposer d'un poids de matière sucrée égal à $16^{gr}.15$, et de produire 100 cc. de dissolution. Mais ce volume n'est pas indispensable; nous le conseillons pour faciliter une évaluation précise, et avoir assez de liquide en cas de perte. Mais la contenance d'un tube saccharimétrique ne dépasse pas 20 ou 21 centimètres cubes. Il suffit donc d'en préparer 25. Il est bon d'avoir des fioles de 50 et de 25 centimètres cubes.

Pour préparer 25 cc., il faut un poids de matière sucrée égal à :

$$\frac{16.15}{4} = 4^{gr}.0375$$

Si l'on ne disposait pas même de ce poids, si l'on n'avait pas plus de $3^{gr}.04$, par exemple, on ferait dissoudre ce poids dans la petite fiole de 25 cc., on observerait le degré saccharimétrique, et, par une simple proportion, on trouverait le degré normal exprimant la véritable richesse de la matière sucrée en centièmes de sucre. On aurait, si le degré observé était 56 degrés (à droite) :

$$3^{gr},04 : 4.0375 :: 56 : x$$

et l'on trouve $x = 74^{\circ}.375$.
La matière analysée contient donc 74.375 centièmes de sucre réel.

384. Les dissolutions de la matière sucrée ne sont pas toujours sans couleur : il arrive souvent, au contraire, que leur nuance, assez faible avec l'épaisseur de la fiole de 100 cc. (7 à 8 centimètres), devient si forte à l'épaisseur trois fois plus grande de 20 centimètres (longueur des tubes saccharimétriques), que l'observation du degré n'est pas possible.

On remédie à cette difficulté par l'addition d'un peu d'acétate de plomb tribasique. Ce sel forme un précipité insoluble avec le plus grand nombre des matières étrangères, et laisse tout le sucre en dissolution. Les matières colorées sont généralement celles qu'il

précipe le mieux, de telle sorte que la liqueur, après filtration, se présente incolore ou très-peu colorée, en jaune (de bois de réglisse) très-faible. On peut facilement en observer le degré.

Cette observation exige, pour être précise, la connaissance exacte du volume de la solution décolorée. Voici comment on l'obtient :

1° On ajoute aux 100 cc. de dissolution sucrée un volume exact de dissolution d'acétate de plomb tribasique. L'expérience a montré que 10 cc. de cette dernière ou un dixième du volume de la dissolution sucrée fournissent toujours un excès d'acétate quand la dissolution a une densité de 1080 au plus. C'est pour opérer facilement cette addition que la fiole de 100 cc. (fig. 37) porte un second trait à 110 cc. (1). Aussitôt la dissolution sucrée faite, avec les précautions indiquées, à 100 cc., on ajoute de la solution d'acétate jusqu'au trait 110 cc., et on mélange très-intimement le tout en fermant la fiole avec le pouce, et secouant fortement dans tous les sens. Il se forme un précipité plus ou moins épais; on verse le tout sur un filtre de papier blanc : le précipité reste sur le filtre, et la liqueur décolorée passe en grande partie; mais il faut prendre garde à une erreur dont on a été de longues années sans éviter l'influence; je l'ai signalée en 1869 (2).

On risque de se tromper sur le volume de la liqueur saccharine; en effet il est clair qu'on ne peut recueillir 110 cc., puisqu'*une certaine quantité du liquide s'est solidifiée et ne contient pas de sucre.*

2° On commettrait donc une erreur notable en admettant 110 cc. pour le volume réel du liquide sucré comme on l'a fait pendant longtemps. Le précipité plombique occupe une partie de ce volume qui ne serait pas très-grande, sans être négligeable, si le précipité était *anhydre*, mais qui est très-notable, parce que l'*eau d'hydratation qu'il renferme à l'état solide* augmente beaucoup son volume.

(1) Toutes les fioles destinées au saccharimètre sont graduées de la même manière ; 200 cc. — 220 cc. ; 100 cc. — 110 cc. ; 50 cc. — 55 cc., etc.

(2) *Comptes rendus*, LXIX, 1306 et *Journal des fabricants de sucre*, 9 septembre 1869.

Il faut déterminer ce volume avec soin.

La détermination n'est pas très-aisée. Quand on recueille ce précipité sur le filtre, il ne laisse pas couler tout le liquide où le sucre s'est concentré : à cause de son état spongieux, il retient une partie de ce liquide souvent très-grande. Voici des exemples :

Après addition de 10 cc., acétate tribasique (densité, 1300).

cc.						cc.
100	jus de betterave	blanche	ne laissent	couler	que...	86
100	—	—	—	—	...	87
100	—	rouge	—	—	...	89
100	—	—	—	—	...	87

355. Le moyen le plus simple de résoudre la difficulté me paraît le suivant :

Soit V le volume inconnu du précipité plombique hydraté, exprimé en centimètres cubes,

110 — V est le volume vrai du liquide qui seul renferme le sucre.

Soit D le nombre de degrés observé au saccharimètre pour ce liquide.

Si l'on prépare une deuxième dose de 100 cc., et si après avoir ajouté les 10 cc. acétate tribasique, on verse les 110 cc. dans une fiole de 220, le précipité ne subit aucune altération par l'addition de l'eau; on peut remplir la fiole, filtrer et observer le degré de ce liquide étendu. On a, dans ces conditions :

V, volume du précipité plombique hydraté;

220 — V, volume du liquide qui seul renferme le sucre;

D', nombre de degrés observé pour ce deuxième liquide.

Les nombres D et D' sont en raison inverse des volumes, puisque ces volumes contiennent la même quantité de sucre. On doit donc avoir la proportion

$$D : D' :: 220 - V : 110 - V$$

d'où :

$$V = \frac{110\,D - 220\,D'}{(D - D')}$$

1er *exemple.* — Un jus de betterave, pris au volume de 100 cc.

(voy. § 352), additionné de 10 cc. acétate tribasique, filtré, donne, au saccharimètre, 57 degrés à droite. — Densité du jus, 1030.

Une seconde dose de 100 cc. de jus, additionné de 10 cc. acétate tribasique, versée dans la fiole de 220, et étendue à ce volume, d'abord en rinçant la fiole 100 cc. — 110 cc. à plusieurs reprises, puis en complétant avec de l'eau distillée, — est filtrée, — et marque au saccharimètre 28 degrés. On a :

$$V = \frac{110 \times 57 - 220 \times 28}{(57 - 28)} = 3^{cc}.8$$

Le volume réel de la solution sucrée était donc,

	cc.	cc.	cc.
Dans le premier cas.....	110 —	3.8 =	106.2
Dans le second.....	220 —	3.8 =	216.2

Les $106^{cc}.2$ marquaient 57 degrés; réduits à 100 cc., ils auraient donné :

$$57 \times \frac{106.2}{100} = 60^{\circ}.534 \quad \text{soit } 60^{\circ}.5$$

Les $216^{cc}.2$ marquaient 28 degrés; réduits à 100 cc., ils auraient donné :

$$28 \times \frac{216.2}{100} = 60^{\circ}.536$$

nombre presque identique au précédent.

Le calcul fait, sans tenir compte du précipité plombique, donnerait :

$$57 \times \frac{11}{10} = 62^{\circ}.7$$

c'est-à-dire un excédant de $2^{\circ}.2$ sur le chiffre véritable : c'est plus de 1/30 d'erreur.

2e *exemple*. — Un jus de betterave, pris au volume de 100 cc., etc., marque, au saccharimètre, 79 degrés. — Densité de ce jus, 1053.

Une seconde dose, étendue à 220 cc., marque, au saccharimètre, 38 degrés. On a, d'après ces nombres :

$$V = \frac{110 \times 79 - 220 \times 38}{79 - 38} = 8^{cc}.05 \quad \text{soit } 8^{cc}.1$$

Les volumes de solution sucrée étaient donc :

	cc.	cc.	cc.
Dans le premier cas.....	110	—8.1	= 101.9
Dans le second.....	220	—8.1	= 211.9

Les 101cc.9 marquaient 79 degrés; réduits à 100 cc., ils auraient donné :

$$79 \times \frac{101.9}{100} = 80^{\circ}.501$$

Les 211cc.9 marquaient 38 degrés; réduits à 100 cc., ils auraient donné :

$$38 \times \frac{211.9}{100} = 80^{\circ}.522$$

Ces deux nombres sont très-rapprochés; on peut les corriger à 80°.5.

Le calcul fait, sans tenir compte du précipité plombique, donnerait :

$$79 \times \frac{11}{10} = 86^{\circ}.9$$

c'est-à-dire un excédant de 6°.4 sur le chiffre réel : c'est près de 1/12 d'erreur.

356. La décoloration obtenue par l'acétate tribasique de plomb, employé comme nous venons de le dire, n'est pas toujours suffisante. Il faut parfois, notamment pour les mélasses, en augmenter la dose de moitié; pour 100 cc. de liquide, il est bon d'employer 15 cc. de solution au lieu de 10. Ordinairement le liquide devient ainsi tout à fait observable.

On peut achever la décoloration d'une autre manière. La liqueur obtenue par filtration des 110 cc. formés avec 10 cc. d'acétate peut être agitée avec un peu de noir animal en poussière fine (bien lavée à l'acide chlorhydrique, au carbonate d'ammoniaque, puis à grande eau et séchée). 5 grammes de ce noir suffisent, et, s'ils sont bien secs, la liqueur filtrée, après leur action, c'est-à-dire un quart d'heure au plus après l'introduction du noir, peut être observée

nettement. Si le noir était encore humide au moment de l'emploi, il serait nécessaire de tenir compte du changement que son humidité fait éprouver au volume de la dissolution sucrée. Il est facile de voir que ce changement est tout semblable à celui qui résulte de la formation du précipité dans les liqueurs décolorées par l'acétate tribasique, et peut être évalué de la même manière.

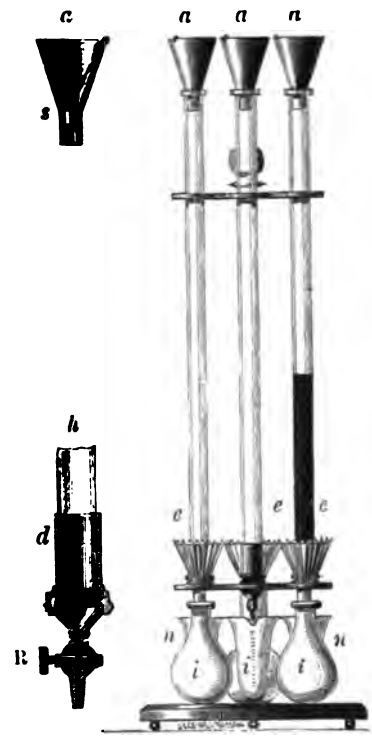

Fig. 39.

Après l'addition du noir humide, on mesure exactement le volume total du liquide. On trouve, par exemple, 122 cc. (en partant de 110); on filtre, on observe au saccharimètre, et le liquide marque 39 degrés. On prépare une seconde dose de 110 cc.; on la verse dans une fiole de 220; on y ajoute un même poids de noir humide, et on emplit d'eau en utilisant les rinçages de la fiole de 110. Après

l'action du noir, on filtre, on prend le degré saccharimétrique, et on fait le même calcul que dans le cas de l'acétate.

Le noir est employé avantageusement dans les tubes de la figure 39. Pour les dissolutions très-colorées, celles des mélasses entre autres, il faut un long contact avec le noir, ou des passages très-nombreux au travers de cet agent contenu dans un filtre. Ces passages sont nécessairement accompagnés d'une évaporation qui concentre le liquide et *élève le titre* saccharimétrique. Clerget a disposé un support à 6 tubes où l'évaporation peut être évitée. On y verse de 50 à 80 grammes de noir fin ; on verse ensuite le liquide et on couvre aussitôt avec le tampon logé au fond de l'entonnoir supérieur. Un robinet fixé au bas du tube ne permet l'écoulement du liquide qu'après un contact prolongé, du temps nécessaire. Si le liquide coule limpide, on le recueille dans un vase conique gradué ; s'il entraîne un peu de noir, on le reçoit dans un filtre placé sur l'une des fioles graduées.

357. Dans certains cas, Clerget trouve de l'avantage à remplacer l'acétate tribasique par une dissolution un peu alcoolique de colle de poisson. 5 à 6 grammes de cette colle macérés pendant trente heures dans 250 cc. d'eau froide sont fortement malaxés dans les doigts et délayés avec 100 cc. d'eau alcoolisée (à 10 ou 12 centièmes de son volume d'alcool absolu). On passe alors au tamis de soie, et on ajoute assez d'eau sur le tamis pour compléter 1 litre ou 1000 cc. de liqueur filtrée (1). C'est surtout pour les vesous de canne que Clerget recommandait ce moyen dont nous parlerons en détail un peu plus loin.

La décoloration suffisamment obtenue, on verse le liquide limpide dans un tube d'observation (fig. 40). Ces tubes, représentés en perspective et en coupe, sont fermés par un disque de verre, à faces parallèles, serré sur l'extrémité du tube au moyen de la virole métallique (isolée à droite et à gauche dans la coupe). Cette

(1) Cette liqueur est malheureusement d'une conservation difficile ; il est rare de la garder plus de quinze à vingt jours, même couverte d'un simple papier. Elle devient acide et ne peut plus servir.

virole, percée au centre d'un trou rond de 6 à 7 millimètres de diamètre, permet à la lumière de traverser le tube et la liqueur contenue, lorsque ce tube est placé sur le saccharimètre. Pour l'emplir, on le met dans la position verticale, sur la virole inférieure qui le ferme et lui sert de pied; on verse le liquide clair,

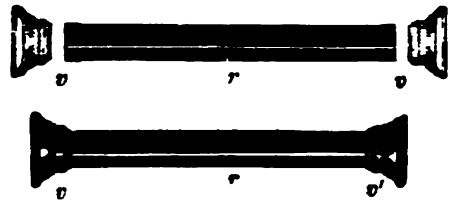

Fig. 40.

ou mieux on le filtre immédiatement dans le tube; et aussitôt le niveau supérieur dépassé d'une goutte arrondie, on fait glisser latéralement le disque de verre, qui doit fermer l'extrémité supérieure de manière à jeter de côté la goutte excédante et ne pas introduire la plus petite bulle d'air avec le liquide sous le verre. On ajoute la virole et après avoir épongé soigneusement la surface extérieure, quand on l'a mouillée du liquide sucré, on l'essuie; le tube est prêt pour l'observation.

Laurent entoure les tubes de deux anneaux pleins, beaucoup plus résistants que les bonnettes, et dont le diamètre reste exactement le même malgré des chutes nombreuses; il serre en outre les lames de verre par du caoutchouc pour éviter toute réfraction de verre comprimé.

Il est nécessaire d'exécuter toutes les opérations saccharimétriques avec les soins de propreté les plus minutieux. Les appareils doivent être conservés comme des bijoux; malgré tous les accidents il faut les entretenir comme neufs, et surtout laver toutes leurs parties à grande eau, faire égoutter, essuyer les surfaces au linge et au papier; en un mot, loger le liquide à essayer dans des tubes toujours neufs et bien exempts de toute parcelle sucrée provenant d'une expérience précédente.

La plus grande exagération des bons soins n'est jamais superflue si l'on tient à l'exactitude.

PRÉPARATION DES LIQUIDES SACCHARIMÉTRIQUES DANS L'ANALYSE DES PLANTES A SUCRE (BETTERAVES, CANNES, ETC.)

358. *Betteraves.* — L'étude des betteraves doit être faite de manière à obtenir un jus identique avec celui de la fabrique, ou, en d'autres termes, en soumettant la pulpe à une égale pression. Si la betterave est râpée en fabrique, on recueille le jus à la presse, et on n'a plus qu'à l'examiner en suivant la marche indiquée. Si la betterave est râpée dans un laboratoire extérieur, on emploie une petite râpe semblable à celle des fabriques, ou, à son défaut, une petite râpe à main qui donne une pulpe assez peu différente pour ne pas tenir compte de la différence. La pulpe, enfermée dans

FIG. 41.

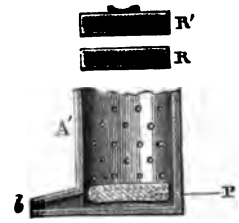

FIG. 42.

une bonne toile, est pressée, par 100 grammes à la fois, dans une petite presse représentée (fig. 41 et 42).

A est la cuve dont on voit la coupe en A'; c'est un cylindre de zinc muni d'un bec d'écoulement *b;* on loge dans son intérieur, à une distance de quelques millimètres, un deuxième cylindre sans fond et percé de trous : c'est celui qui reçoit le petit sac de toile contenant 100 grammes de pulpe, P. On fait descendre sur le sac deux

rondelles de bois R, R′, dont la dernière porte une crapaudine où appuie la vis. Le jus coule du bec *b* dans un flacon F.

La pression peut être aisément portée au même degré que dans les presses hydrauliques des fabriques ; on s'en assure en retirant le tourteau de pulpe et le portant sur une balance : il peut ne peser que 18 grammes.

359. *Cannes.* — Les cannes sont traitées, dans le laboratoire, par le même procédé qu'aux colonies : on les fend en deux parties égales. et on fait passer les morceaux dans un petit laminoir (fig. 43).

FIG. 43.

La pression est amenée facilement au même degré que dans les moulins, et le jus qui en résulte peut être comparé exactement avec celui des fabriques.

360. *Fruits sucrés.* — Les fruits sucrés et toutes les parties végétales dont on désire connaître la richesse saccharine peuvent être traités par l'un ou l'autre des moyens qui viennent d'être indiqués pour la betterave ou la canne. Au point de vue mécanique, aucune modification de ces procédés ne paraît nécessaire.

361. Lorsque l'observation directe peut être acceptée immédiatement comme une mesure exacte, ce qui est vrai pour les jus purs, c'est-à-dire obtenus de betteraves mûres et récemment arrachées, ou de cannes prises dans les mêmes conditions, le degré saccharimétrique fait connaître, sans autre observation ni calcul, la proportion de sucre contenue dans les jus.

Voici la table de ces proportions ou de la richesse du liquide :

SUCRE CONTENU DANS 1 LITRE DE DISSOLUTION SUCRÉE

d'après le degré du saccharimètre.

	POIDS DU SUCRE.		POIDS DU SUCRE.		POIDS DU SUCRE.		POIDS DU SUCRE.
Degrés.	Gr.	Degrés.	Gr.	Degrés.	Gr.	Degrés.	Gr.
1	1.615	26	41.990	51	82.365	76	122.740
2	3.230	27	43.605	52	83.980	77	124.355
3	4.845	28	45.220	53	85.595	78	125.970
4	6.460	29	46.835	54	87.210	79	127.585
5	8.075	30	48.450	55	88.825	80	129.200
6	9.690	31	50.065	56	90.440	81	130.215
7	11.305	32	51.680	57	92.055	82	132.430
8	12.920	33	53.295	58	93.670	83	143.045
9	14.535	34	54.910	59	95.285	84	135.660
10	16.150	35	56.525	60	96.900	85	137.275
11	17.765	36	58.140	61	98.515	86	138.890
12	19.380	37	59.755	62	100.130	87	140.505
13	20.995	38	61.370	63	101.745	88	142.120
14	22.610	39	62.985	64	103.360	89	143.735
15	24.225	40	64.600	65	104.975	90	145.350
16	25.840	41	66.215	66	106.590	91	146.965
17	27.455	42	67.830	67	108.205	92	148.580
18	29.070	43	69.445	68	109.820	93	150.195
19	30.685	44	71.060	69	111.435	94	151.810
20	32.300	45	72.675	70	113.050	95	153.425
21	33.915	46	74.290	71	114.665	96	155.040
22	35.530	47	75.905	72	116.280	97	156.655
23	37.145	48	77.520	73	117.895	98	158.270
24	38.760	49	79.135	74	119.510	99	159.885
25	40.375	50	80.750	75	121.125	100	161.500

362. Je dois dire un mot de l'observation en elle-même : On doit *régler* le saccharimètre avec de grands soins, c'est-à-dire assurer la position du 0° d'une manière certaine ; dans le saccharimètre à couleurs, un tube rempli d'eau pure (200 millimètres de longueur) placé dans l'intervalle destiné à le recevoir doit donner un disque coloré (fig. 46) dont les deux moitiés soient parfaitement de même nuance pour l'œil, toutes deux rouges, ou bleues, etc. Si cette condition n'est pas remplie *très-exactement*, il faut desserrer la vis V, fig. 28, et faire agir cette vis de manière à amener la coïncidence très-exacte du zéro de la grande échelle RR avec l'index et

en même temps la parfaite identité de nuances des deux demi-disques produits au travers de l'eau. Cette condition bien remplie, on serre la petite vis V pour éviter tout déplacement du zéro.

Il est alors nécessaire de tourner l'anneau *y* (fig. 28) pour reproduire la *teinte sensible* dans les deux moitiés du disque, au lieu des nuances plus intenses et auxquelles tous les yeux sont, en

Fig 44. Fig. 45. Fig. 46. Fig. 47.

général, de beaucoup moins sensibles; c'est la nuance très-claire de la figure 46, ou teinte *fleur de pêcher*. On l'obtient en un instant.

Alors l'instrument est prêt pour l'observation. On remplace le tube d'eau pure par le tube de liqueur sucrée. On voit paraître deux demi-disques de nuances différentes, soit par exemple ceux de la figure 44 ou de 45 ou de 47; il suffit alors de faire tourner le bouton I (fig. 28) de droite à gauche ou de gauche à droite pour produire la compensation du sucre et rétablir la teinte uniforme. On cherche à atteindre ce point avec la plus grande précision, en se plaçant dans une petite pièce obscure, et en faisant l'observation avec l'habitude donnée par quelques études préliminaires (deux ou trois soirées). La nuance identique des deux moitiés du disque étant obtenue, on regarde la division de la grande échelle RR à laquelle répond l'index. Si cette division est 89 ou 89.5 centièmes du sucre de la liqueur normale, c'est-à-dire :

$$16^{gr}.15 \times 0.89 = 14^{gr}.3735 \text{ dans 100 cent. cubes}$$

ou

$$16^{gr}.15 \times 0.89.5 = 14^{gr}.4542 \quad —$$

ou par suite

$$143^{gr}.732 \text{ dans 1 litre}$$
$$144^{gr}.542 \quad —$$

Dans les saccharimètres à pénombres, le réglage se fait en observant deux pénombres de même intensité, ce qu'on produit par le mouvement du bouton B (fig. 29) ou F (fig. 35).

DE L'INVERSION

363. Le sucre est remarquable par la facilité des altérations chimiques qu'il éprouve sous l'influence de la chaleur, et sous celle de l'eau, pure ou mêlée d'acides, d'alcalis, ou de sels. La plus légère de ces altérations est immédiatement révélée par une altération correspondante de son pouvoir rotatoire, et il est nécessaire de se tenir en garde contre les erreurs qui en peuvent résulter.

Le pouvoir rotatoire du sucre peut, comme nous l'avons vu (§ 39), être modifié par degrés insensibles, devenir nul, et changer même de sens. Une pareille altération ne peut se comprendre qu'en la considérant comme le résultat d'altérations chimiques plus ou moins complexes, ce que les faits connus jusqu'à présent prouvent d'une manière certaine. Le parti qu'on tire de ce changement de sens du pouvoir rotatoire du sucre, de l'*inversion*, comme on le nomme, exige une grande attention, et nous oblige à entrer dans des détails un peu étendus.

364. L'inversion, observée d'abord par Biot, lui a paru présenter une limite précise, quand on la produit sous l'influence d'une petite quantité d'acide. Faisons dissoudre 16gr.15 de sucre pur (candi très-blanc) au volume de 100 cc.; ajoutons 10 cc. acide chlorhydrique pur et fumant, et après avoir bien mêlé par l'agitation, mettons cette fiole dans un bain d'eau NP (fig. 48) qu'on puisse porter à l'ébullition par le feu d'une lampe à alcool T (ou d'un bec de gaz, etc.); plaçons dans le liquide un thermomètre *ab*, maintenu par un petit bouchon de liége *lk* (fig. 49) sillonné verticalement d'une échancrure *hk;* allumons la lampe, faisons monter la température jusqu'à + 70 degrés, *sans dépasser ce terme*, et en donnant à la flamme, d'après un essai préalable, le développement

nécessaire pour atteindre ce degré en dix minutes. Retirons la fiole du bain et plongeons-la de suite dans l'eau froide EH du seau RS

FIG. 48.

FIG. 49.

(fig. 50) pour la ramener à la température ambiante, puis observons le liquide au saccharimètre.

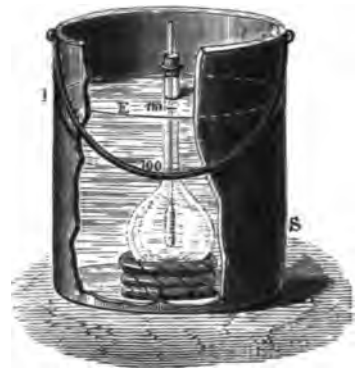

FIG. 50.

Il est nécessaire, pour cette observation, de renfermer le liquide dans de l'argent ou du verre.

La figure 51 représente un tube de verre maintenu dans son enveloppe de métal par un mastic approprié.

La longueur de ce tube entre les lames parallèles qui le ferment est de 22 centimètres, c'est-à-dire un dixième en sus de la longueur ordinaire, pour compenser l'affaiblissement de la rotation causée par le dixième d'acide.

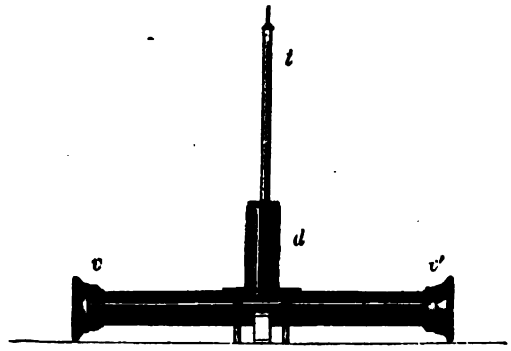

Fig. 51.

Nous trouverons que le sucre, au lieu de marquer 100 centièmes à droite, marque 38 centièmes à gauche d'après Biot, 42 d'après Maumené; et cette expérience, répétée *dans les mêmes conditions*, donnera toujours sensiblement le même résultat.

On avait admis, avec Biot, que ce fait est une preuve suffisante de l'existence d'un état parfaitement défini, d'un composé régulier, produit de l'extrême altération du sucre, et on avait nommé ce composé *sucre inverti*.

365. Mais le sucre inverti, répétons-le, est un mélange très-complexe, et ce n'est vraiment que *par hasard* qu'on peut saisir un état d'apparence constante dans les conditions que nous venons de dire. Outre les preuves déjà données à l'appui, je dois d'abord rappeler ce que Clerget a pu tirer de l'inversion par l'acide chlorhydrique pour augmenter la précision des mesures fournies directement par le saccharimètre.

L'analyse de tous les liquides sucrés, autres que la dissolution de sucre sandi pur, peut être, et est presque toujours entachée d'erreur par la présence d'une quantité plus ou moins grande de sucre

inverti ou d'autres corps levogyres. Un jus de betterave, par exemple, contient presque toujours un peu de sucre inverti quand la conservation de la racine saccharifère n'a pas été parfaite; le degré trouvé pour ce jus n'est donc pas le résultat d'une mesure vraiment immédiate : c'est une différence entre la rotation à droite produite par le sucre cristallisable et la rotation à gauche produite par la quantité plus ou moins forte de sucre inverti qui l'accompagne. Un jus qui renferme 63 centièmes de sucre réel ne marque pas plus de 61 si la proportion de sucre inverti correspond à 2 degrés à gauche.

Clerget, appuyé sur cette remarque, avait cru résoudre le problème en pratiquant l'inversion. Il est facile de voir qu'une solution de sucre pur, qui marquerait directement 86 centièmes, donnera, par l'inversion, $86 \times 0.38 = 32^{\circ}.68$ à gauche en admettant 0.38, et $86 \times 0.42 = 36.12$ en prenant 0.42; mais si, au lieu de sucre pur, la solution renferme une quantité de sucre inverti correspondant à 14 degrés (gauche), les 86 centièmes indiqués par l'observation directe résulteront de la différence entre

100 centièmes de sucre pur marquant.....	100°	↗
36.8 centièmes de sucre inverti marquant.....	14°	↖
Différence ou rotation résultante.....	86°	↗

Or ce liquide, soumis à l'inversion, loin de donner, comme le précédent, $32^{\circ}.68$ à gauche, donnera :

Par l'inversion du sucre.....	$100^{\circ} \times 0.38$	$= 38^{\circ}$	↖
Par l'inaltérabilité du sucre inverti..	14°	$= 14^{\circ}$	↖
Ou au total.....		52°	↖

En général, soit

D, le nombre de degrés à droite fournis par le sucre réel,
D', le nombre de degrés à gauche fournis par le sucre inverti,

Le degré R, trouvé par l'observation directe, $= D - D'$.

Le degré R', trouvé après inversion, $= D \times 0.38 + D'$, et l'on peut déduire de ces deux équations les nombres D et D'; on a :

$$D = \frac{R + R'}{1.38}$$

$$D' = \frac{R' - 0.38\,R}{1.38}$$

Dans l'exemple qui précède, ces formules donnent :

$$D = \frac{86 + 52}{1.38} = \frac{138}{1.38} = 100$$

$$D' = \frac{52 - 32.68}{1.38} = \frac{19.32}{1.38} = 14$$

On voit que l'inversion donnerait un moyen très-précis d'analyser les matières sucrées, formées de sucre pur et de sucre inverti, si l'inversion était une altération chimique régulière et invariable.

366. Mais, sans insister sur ce point pour le moment, considérons une première cause d'erreur, la température, dont les variations font changer notablement les indications du saccharimètre pour le sucre pur, et encore plus pour le sucre inverti, d'après les observations de Mitscherlich, Clerget, etc. (1).

Il ne s'agit pas là d'un simple effet de dilatation qui entraînerait une diminution de l'action rotatoire en diminuant la quantité de sucre contenu dans le volume presque invariable du tube saccharimétrique.

Il s'agit d'une influence directe de la chaleur sur le pouvoir rotatoire ; nous l'avons indiquée § 335.

D'après ces deux équations, on trouve les formules

$$P = \frac{200\,S}{288 - T}$$

$$R = \frac{P \times 16.15}{10} = P \times 1.615$$

dans lesquelles P représente le pouvoir rotatoire ; S, la somm des degrés indirects, et après inversion. Cette somme est réelle; les

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXIII, 509.

deux degrés sont de même sens; elle devient une différence si les degrés sont de sens contraire.

1er *exemple.* — A la température de + 15 degrés, l'observation directe donne 75° ↗; après l'inversion, on trouve 20° ↗

Les deux rotations sont de même sens; la somme est réelle, 75° + 20° = 95°. D'après cela,

$$P = \frac{200 \times 95}{273} = 69.597$$

$$R = 69.597 \times 1.615 = 113^{gr}.500255$$

2e *exemple.* — A la même température + 20°, l'observation directe donne 80° ↗; après l'inversion, on trouve 26° ↖

Les deux rotations sont de sens contraire : S est une différence, 80 — 26 = 54°. D'après ces nombres,

$$P = \frac{200 \times 54}{268} = 40.298$$

$$R = 40.208 \times 1.615 = 65.08237$$

367. Clerget a dressé une table des résultats pour toutes les températures comprises entre + 10 et +35°. Cet intervalle répondant « aux éventualités de la pratique, soit en Europe, dans les fabriques, soit aux colonies ». Les coefficients de Clerget ont été un peu différents, car on trouve dans la table.

Pour notre 1er exemple :

Au lieu de 69.597	P = 70
Au lieu de 113.500	R = 114.45

Pour notre 2e exemple :

Au lieu de 40.298	P = 40.32
Au lieu de 65.082	R = 65.54

Malgré ces légères différences, l'inversion resterait un moyen d'analyse assez précis, d'autant plus qu'il est facile de ne pas subir l'influence d'une température élevée à 35 degrés. On peut partout refroidir le liquide à + 15 degrés, et éviter la correction dont nous venons de parler.

TABLE POUR L'ANALYSE DES SUBSTANCES SACCHARIFÈRES

Nota. — Pour les liquides non soumis à l'acidulation, les deux dernières colonnes ont le caractère d'une table spéciale; alors les chiffres de la colonne A représentent les nombres de degrés trouvés, et ceux de la colonne B les poids en grammes et centigrammes du sucre contenu dans un litre de liqueur.

Les nombres fournis par les analyses des sucres concrets seront nécessairement compris dans les cent premières lignes de la table; les trente lignes suivantes ont été ajoutées pour l'analyse des principales liqueurs sucrées naturelles d'un titre élevé, particulièrement pour la détermination du titre du vesou et du jus de la betterave. S'il se présentait des liqueurs d'un titre encore plus élevé, on les ferait rentrer dans les limites de la table en les étendant d'eau dans un rapport déterminé et en tenant compte de cette dilution par le calcul.

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE											TITRES CHERCHÉS	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	par poids. A	par volume. B
												gr.
1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1	1.63
2.8	2.8	2.8	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2	3.27
4.2	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0	4.0	4.0	3	4.90
5.6	5.5	6.5	5.5	5.5	5.5	5.4	5.4	7.4	5.4	5.4	4	6.54
6.9	6.9	6.9	6.9	6.8	6.8	6.8	6.8	6.7	6.7	6.7	5	8.17
8.3	8.3	9.3	8.2	8.2	8.2	8.2	8.1	8.1	8.0	8.0	6	9.81
9.7	9.7	9.3	9.6	9.6	9.5	9.5	9.5	0.5	9.4	9.4	7	[illegible]
11.1	11.1	11.0	11.0	11.0	10.9	10.9	10.8	[illegible]	[illegible]	90.1	68	111.18
12.5	12.5	12.4	12.4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	92.1	91.8	91.5	92.5	69	112.81
[illegible]	[illegible]	[illegible]	93.5	93.2	92.8	92.5	93.5	93.1	92.8	94.8	70	114.45
94.5	94.2	93.8	94.9	94.5	94.1	93.8	94.8	94.5	94.1	95.1	71	116.08
95.9	95.6	94.2	96.2	95.9	95.5	95.2	96.2	95.8	95.5	96.5	72	117.72
97.3	96.9	96.6	97.6	97.3	96.9	96.6	97.6	97.2	96.8	98.8	73	119.35
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
177.9	177.3	176.6	176.0	175.4	174.3	172.7	172.1	170.1	169.5	168.8	126	206.01
179.3	178.7	178.0	177.4	176.7	175.7	174.1	173.4	171.4	170.8	170.2	127	207.64
180.7	180.0	179.4	178.7	178.1	176.1	175.4	174.8	172.8	172.2	171.5	128	209.28
					178.4	176.8	176.1	174.1	173.5	172.9	129	210.91
								175.5	174.8	174.2	130	212.55

368. Mais le côté le plus fâcheux des mesures prises après inversion, c'est leur peu de fixité. Il faut revenir sur ce sujet et montrer, le plus brièvement possible, pourquoi l'on ne peut éviter des erreurs, et de très-fortes, dans l'emploi de l'inversion.

Biot lui-même avait reconnu que de grandes précautions sont nécessaires pour la produire. Après de nombreux essais avec les trois acides les plus répandus : sulfurique, chlorhydrique, azotique, ce savant physicien avait trouvé :

Acide chlorhydrique	0.38	
— sulfurique	0.398	
— azotique	0.387	(1)

Clerget n'avait pas été moins frappé que Biot des difficultés d'obtenir une inversion régulière, et les précautions que nous avons indiquées, d'après lui, ne laissent à cet égard aucun doute.

Dubrunfaut avait été plus loin : il rejetait l'inversion comme moyen d'analyse, parce que cette méthode lui avait paru « ne pouvoir être généralisée sans chance d'erreurs graves ».

En résumé, l'inversion ne doit être considérée que comme un renseignement dépourvu de la précision nécessaire à une base de dosage. Ses résultats n'ont pas de fixité, même lorsqu'il s'agit du sucre pur : c'est dans ce cas qu'ils en ont le plus, mais c'est aussi dans ce cas qu'ils ont le moins d'utilité, la détermination directe pouvant parfaitement suffire (2).

Il ne faut donc pas attacher une grande importance à cette évaluation analytique et nous pourrions renoncer à la table de Clerget (excepté parfois dans le cas des sucres raffinés), si l'on tient à ne pas commettre une erreur, souvent très-forte, *plus de* 1/20.

Pour le cas dont je parle, on trouve ci-contre la table de correction donnée par Clerget (3), et, comme exemple, dans les pages suivantes, les résultats obtenus par ce soigneux observateur.

(1) *Mémoires de l'Académie des sciences.*

(2) Voy. Biot, *Comptes rendus*, XV, 523.

(3) Je donne cette table seulement de + 10° à + 20° parce qu'il est facile d'opérer dans ces limites de température.

Essais des sucres bruts exotiques et indigènes classés par

NUMÉROS d'ordre.	PROVENANCES	DÉNOMINATIONS commerciales.	NOTATIONS directes.	TITRES reconnus par l'inversion.
	SUCRES EXOTIQUES			
1	Fernambouc	Terré brun	88.5	87.5
2	Bahia	Id	89.5	88.5
3	Guadeloupe	Ordinaire 4e	89.0	89.0
4	Bourbon	Belle ordinaire	96.0	96.0
5	Id	Bonne ordinaire	85.5	87.0
6	Guadeloupe	Belle ordinaire	92.5	92.0
7	Bahia	Terré brun	91.5	91.0
8	Cayenne	Belle ordinaire	86.0	87.0
9	Brésil	Terré	88.0	89.0
10	Id	Terré brun	88.8	89.5
11	Bourbon	Ordinaire 4e	89.0	89.0
12	Id	Bonne ordinaire	90.5	90.0
13	Guadeloupe	Ordinaire	85.5	85.0
14	Bourbon	Bonne ordinaire 4e	87.5	88.0
15	Mexique	Terré brun	88.0	89.0
16	Martinique	Bonne 4e	89.0	88.0
17	Fernambouc	Terré brun	90.0	89.0
18	Cuba	Belle ordinaire	91.5	92.5
19	Guadeloupe	Id	92.0	90.0
20	La Havane	Bonne ordinaire	90.5	90.5
21	Guadeloupe	Bonne ordinaire 4e	88.5	89.0
22	Id	Belle ordinaire	91.5	91.0
23	Bahia	Terré brun	90.5	90.0
24	La Havane	Bonne ordinaire	87.5	88.5
25	Vera-Cruz	Terré commun	89.0	90.0
26	Guadeloupe	Bonne 4e	90.5	90.5
27	Id	Bonne ordinaire 4e	86.0	87.0
28	Id	Ordinaire 4e	85.0	86.0
29	Porto-Rico	Bonne ordinaire 4e	89.0	89.0
30	Guadeloupe	Bonne 4e	89.5	90.0
31	Porto-Rico	Bonne ordinaire 4e	90.0	89.5
32	Rio	Terré	94.5	96.0
33	Id	Bonne ordinaire 4e	90.0	88.0
34	Id	Terré	96.0	95.0
35	Martinique	Bonne ordinaire 4e	89.5	92.5
36	Bourbon	Bonne 4e	94.5	95.5
37	Id	Quatrième	92.5	92.5
38	Id	Bonne 4e	94.0	95.0
39	Porto-Rico	Très-bonne 4e	92.50	92.0
40	Cuba	Bonne 4e	93.0	93.0
41	Id	Bonne 4e	88.5	89.5
42	Bahia	Terré	93.0	93.5
43	Cuba	Bonne 4e	91.5	92.0
44	Id	Id	90.0	90.0
45	Id	Id	90.0	89.5
46	Porto-Rico	Au-dessus (bonne 4e).	92.5	92.5
47	La Havane	Terré blond	95.5	95.0
48	Id	Id	93.5	94.0
49	Cuba	Bonne 4e	90.0	89.5
50	Porto-Rico	Bonne ordinaire 4e	93.0	92.5
51	Martinique	Bonne 4e	92.5	92.0
52	Id	Belle 4e	97.0	96.0
53	Porto-Rico	Belle 4e	90.0	90.0

nuances depuis la plus sombre jusqu'à la plus blanche.

NUMÉROS d'ordre.	PROVENANCES	DÉNOMINATIONS commerciales.	NOTATIONS directes.	TITRES reconnus par l'inversion.
	SUCRES EXOTIQUES			
54	La Havane.....	Terré blond.....	95.5	96.5
55	Guadeloupe.....	Bonne 4e.....	89.5	90.0
56	Cuba.....	Id.....	90.5	90.5
57	Porto-Rico.....	Id.....	91.5	92.0
58	Cuba.....	Fine 4e.....	91.0	91.0
59	Porto-Rico.....	Ordinaire 3e.....	92.5	92.0
60	Martinique.....	Belle 3e.....	91.5	92.0
61	Cuba.....	Fine 4e.....	97.0	96.5
62	Guadeloupe.....	Belle 3e.....	96.0	96.0
63	La Havane.....	Terré.....	97.5	98.0
	SUCRES INDIGÈNES			
1	Départ. du Nord....	Bas commun.....	89.5	89.5
2	Id.....	Id.....	94.5	95.0
3	Id.....	Id.....	94.5	94.5
4	Id.....	Id.....	93.0	92.0
5	Id.....	Id.....	90.0	89.0
6	Id.....	Id.....	93.0	98.0
7	Id.....	4e ordinaire.....	93.0	93.0
8	Id.....	Id.....	92.5	91.5
9	Id.....	Bonne 4e.....	95.0	94.0
10	Id.....	Non dénommé.....	93.5	93.0
11	Id.....	Bonne 4e.....	95.5	94.5
12	Id.....	Ordinaire.....	97.0	97.0
13	Id.....	Id.....	96.5	96.0
14	Id.....	Bonne 4e.....	94.0	93.5
15	Id.....	Non dénommé.....	94.5	94.5
16	Id.....	Bonne 4e.....	96.0	95.5
17	Id.....	Non dénommé.....	97.0	97.0
18	Id.....	Bonne ordinaire....	94.5	94.5
19	Id.....	Bonne ordinaire 4e..	94.5	94.0
20	Id.....	Belle 4e.....	94.0	93.5
21	Id.....	Fine 4e.....	92.0	92.5
22	Id.....	Non dénommé.....	96.0	96.5
23	Id.....	Fine 4e.....	98.0	97.5
24	Id.....	Non dénommé.....	97.0	97.0
25	Id.....	Id.....	96.0	96.0
26	Id.....	Id.....	95.0	94.5
27	Id.....	Id.....	95.5	95.5
28	Id.....	Id.....	95.5	96.3
29	Id.....	Fine 4e.....	96.5	96.5
30	Id.....	Id.....	97.5	97.5
31	Id.....	Non dénommé.....	99.0	99.0
32	Id.....	Id.....	98.0	97.5
33	Id.....	Fine 4e.....	97.0	97.0
34	Id.....	Non dénommé.....	96.0	96.0
35	Id.....	Id.....	97.5	96.5
36	Id.....	Id.....	99.0	99.0
37	Id.....	Id.....	97.5	97.5
38	Id.....	Id.....	98.5	98.5
39	Id.....	Id.....	98.5	98.5
40	Id.....	Id.....	97.5	97.5

ESSAIS DE BETTERAVES

D'APRÈS LA MÉTHODE INDIQUÉE PAGE 350

PROVENANCE.	ESPÈCE.	POIDS des racines.	DATES des essais.	DENSITÉ des jus à + 15 degrés.	NOTATIONS DIRECTES initiales.	NOTATIONS INDIRECTES. TEMPÉRATURE.	DÉVIATION avant saturation.	DÉVIATION après saturation.	NOTATIONS DIRECTES rectifiées.	SOMMES des inversions.	QUANTITÉ de sucre par litre suivant : les notations directes initiales.	les notations directes rectifiées.	les inversions.
		gr.				degrés.					gr.	gr.	gr.
Famars.....	Blanche.....	400	15 sept.	10310	35.2	18	10.7	12.4	55.5	47.9	57.55	58.04	58.05
Id.....	Id.....	250	15 août.	10320	31.9	27	8.8	10.0	32.2	42.2	52.16	52.64	52.81
Versailles ..	Id.....	1.800	6 oct.	10330	37.0	21	10.4	12.3	37.5	49.8	60.49	61.31	60.40
Famars.....	Id.....	250	15 août.	10360	40.2	24	11.0	13.3	40.8	54.1	65.75	66.70	67.03
Versailles...	Disette.....	1.950	12 oct.	10370	42.0	18	12.6	15.0	42.7	57.7	68.67	69.81	69.49
Sardaigne...	Rouge.....	1.000	27 sept.	10380	26.6	15	6.0	7.8	27.1	34.9	43.49	43.71	41.60
Famars.....	Blanche.....	250	15 sept.	10390	38.0	19	10.5	12.7	38.6	51.3	62.13	63.11	62.13
Id.....	Id.....	750	12 oct.	10400	50.0	19	16.5	18.1	50.4	68.5	81.75	82.40	83.35
Verrière....	Id.....	500	9 sept.	10410	46.2	20	13.2	15.0	46.7	61.7	75.54	76.35	75.21
Famars.....	Id.....	300	31 août.	10415	43.4	18	12.4	14.0	43.6	57.6	70.96	71.28	69.81

Id.....	Id.....	350	15 sept.	10415	45.6	20	13.0	16.2	46.5	62.7	74.56	76.02	76.46
Id.....	Id.....	300	11 août.	10415	54.5	18	17.0	18.5	54.7	73.3	89.11	89.43	88.76
Id.....	Id.....	550	12 oct.	10420	39.6	15	9.6	13.5	40.7	54.2	64.75	66.54	65.40
Id.....	Id.....	350	Id.	10420	41.2	15	12.1	15.9	42.3	58.2	67.56	69.16	70.30
Id.....	Id.....	550	Id.	10420	51.7	16	16.5	19.2	52.5	71.7	84.53	85.84	86.19
Id.....	Id.....	250	15 sept.	10425	45.6	20	11.5	15.7	46.8	62.5	74.56	76.51	76.22
Id.....	Id.....	650	12 oct.	10435	51.7	15	15.5	17.5	52.3	70.0	84.53	85.51	83.50
Id.....	Id.....	600	28 sept.	10440	52.8	17	16.5	18.3	53.3	71.6	86.33	87.15	86.65
Verrière....	Id.....	400	9 sept.	10440	53.3	19	17.0	18.4	53.7	72.1	87.14	87.80	88.29
Versailles...	Globe jaune..	1.900	12 oct.	10440	57.7	18	19.5	19.5	57.7	77.2	94.33	94.34	93.19
Id.....	Id.....	1.800	6 oct.	10450	57.7	20	17.0	18.1	58.0	76.1	94.34	94.83	93.19
Id.....	Rose.....	3.000	23 oct.	10460	56.1	17	18.1	20.1	56.7	76.8	91.72	92.70	92.37
Verrière....	Blanche.....	600	9 sept.	10465	53.5	18	14.8	18.5	54.5	73.0	87.47	89.10	89.29
Famars.....	Id.....	1.025	28 sept.	10475	64.1	18	20.9	22.1	64.5	86.5	104.80	105.40	104.80
Id.....	Id.....	320	Id.	10475	59.4	17	17.6	20.1	60.1	80.2	97.12	98.26	97.63
Versailles...	Id.....	1.400	12 oct.	10480	57.2	17	17.0	18.8	57.7	76.5	93.52	94.34	92.37
Famars.....	Id.....	550	28 sept.	10480	66.2	21	21.4	22.2	66.7	88.9	108.72	109.05	108.87
Id.....	Id.....	351	Id.	10500	58.6	16	17.0	19.6	59.3	78.9	95.84	96.05	94.83
Nièvre.....	Id.....	1.400	23 oct.	10500	61.8	17	19.8	22.2	62.5	84.7	108.04	102.18	102.18
Id.....		400	Id.	10500	60.5	15	17.5	22.3	61.9	84.2	98.92	101.20	101.37
Versailles...	Blanche.....	800	23 oct.	10530	67.6	15	20.9	24.7	68.7	93.4	110.53	112.32	111.99
Id.....	Id.....	1.900	Id.	10540	72.0	17	23.1	25.1	72.6	97.7	117.72	118.70	117.72
Id.....	Id.....	1.900	Id.	10555	73.7	17	22.0	25.6	74.7	100.3	120.50	122.13	120.99
Nièvre.....	Id.....	800	12 oct.	10570	70.4	15	22.0	24.6	71.1	95.7	115.11	116.24	114.45
Versailles...	Id.....	1.250	23 oct.	10570	70.4	17	20.9	24.9	71.5	96.4	115.10	116.90	116.49
Nièvre.....	Id.....	700	12 oct.	10580	73.1	17.5	23.1	25.4	73.8	99.2	119.52	120.66	120.17
Id.....	Id.....	1.500	4 nov.	10580	74.2	15	23.1	26.3	75.1	101.4	121.32	122.79	120.99
Versailles...	Id.....	600	12 oct.	10585	59.7	15	18.1	21.0	61.5	82.5	97.61	100.55	98.91
Nièvre.....	Id.....	1.200	Id.	10590	69.8	16	19.8	23.7	70.9	94.6	114.12	115.92	113.63
Id.....	Id.....	1.500	23 oct.	10600	77.0	21	23.0	26.5	78.0	104.5	125.89	127.53	128.16
Versailles...	Id.....	1.600	6 oct.	10650	88.0	19	28.2	30.7	88.6	119.3	143.88	144.86	145.51

Deux exemples sont nécessaires pour bien entendre l'emploi de la table de correction :

1er *exemple.* — Une dissolution de 16gr,35 (1),
dans l'eau, à 100 cc., donne directement. . 82 degrés ↗
Après addition de 10 cc. acide, chauffage
à + 70° et observée à + 21°, elle donne. 19 — ↖
La somme de l'inversion est. . . . 101 degrés

On cherche, dans la table, à la colonne 21 degrés, le nombre le plus voisin de 101, on trouve 100.5, et en suivant la même ligne horizontale vers les deux colonnes de titre, on trouve :

Titre en poids..... 76

c'est-à-dire que le sucre essayé contient 76 kilogrammes sur 100 de sucre pur

Titre en volume..... 124.26

c'est-à-dire que 1 litre de la solution analysée renferme 124gr,26 de sucre pur.

2e *exemple.* — Une dissolution donne directement. 28 degrés ↗
A + 27°, après l'inversion, elle donne encore. 7 — ↗
La véritable inversion est une différence. . 81 degrés

On trouve de la même manière : 80.9, nombre le plus rapproché.

Titre en poids... 62. Titre en volume... 101.37

Au cas où l'on n'aurait plus sous la main la table Clerget, on peut calculer le résultat par les formules :

$$P = \frac{200\,S}{288 - T} \qquad R = \frac{P \times 16.15}{10} = P \times 1.615$$

dans lesquelles P est la richessse saccharine en poids, R la richesse saccharine en volume, S la véritable inversion, somme ou différence, T la température d'observation.

(1) Nous sommes forcé de conserver 16.35, parce que la table a été calculée pour ce nombre.

Notre premier exemple donne ainsi :

$$P = 75.66 \qquad R = 123.70$$

nombres plus exacts que ceux de la table.

Le second exemple donne :

$$P = 62.07 \qquad R = 101.48$$

DE LA DÉVERSION

369. J'ai nommé ainsi le phénomène régulier que présentent certains sucres, purs ou combinés avec les sels, d'une *diminution de moitié de leur pouvoir rotatoire*, après leur dissolution dans l'eau. (Dubrunfaut, *Comptes rendus*, 6 juillet 1846.)

Ce phénomène s'observe aisément pour les composés du glucose.

Le sucre ainsi nommé produit, avec le sel ordinaire ou chlorure de sodium, un composé parfaitement cristallisable découvert par Calloud, pharmacien à Annecy (§ 156). C'est le glucosate de chlorure de sodium $(C^{12}H^{12}O^{12})^2NaCl.2HO$.

Ce beau produit, pris au poids saccharimétrique de 16gr.15, et dissout au volume de 100 cc., présente au saccharimètre les résultats suivants :

Observé *le plus tôt possible*, il marque 104 ↗.; le lendemain 58.

On voit que le pouvoir rotatoire a diminué de bien près de moitié, et il est évident que si la première observation pouvait être rigoureusement instantanée, le premier nombre de degrés serait exactement double du dernier.

370. Béchamp a essayé d'expliquer la déversion : d'abord il a nié la régularité du phénomène, et surtout l'effet de l'ébullition ; après l'avoir subie une liqueur marquant 57°.69 ↗ se serait réduite six heures plus tard à 52°.02. Ensuite il admet deux états du glucose (1). Dubrunfaut admet ces deux états, et y voit une modification moléculaire profonde (2).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, XLII, 640 et 896.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, XLII, 739.

La Théorie générale de l'action chimique explique ce fait de la manière la plus simple. Le glucosate dissout dans l'eau forme avec elle un composé véritable *à poids égaux*, conformément à la loi des actions de mélange. Le composé ainsi formé de moitié d'un corps actif, le glucosate $(C^{12}H^{12}O^{12})^2NaCl.2HO$, et moitié d'un corps inactif, l'eau (48.5HO), perd la moitié de sa puissance rotatoire, et ne met que quelques heures à éprouver cette déversion. Dans certains cas, la déversion peut aller bien au delà d'une réduction à moitié : nous en avons vu des exemples § 134. Rien de plus facile à comprendre en étudiant le sens de la règle donnée, pour les actions de mélange, par le corollaire de la page 13. Il est clair que le pouvoir rotatoire peut être réduit à 1/2, puis 1/6, 1/14, etc.

371. La chaleur favorise la déversion. Dans l'eau bouillante, elle est immédiate.

372. Le temps de la déversion est lié à la structure cristalline, à tel point que Maumené a pu constater une différence très-notable entre deux variétés cristallographiques du même corps, le glucosate de chlorure de sodium (§ 157).

373. Jusqu'à présent la déversion n'a pas été employée comme moyen d'analyse : il est pourtant des cas où elle peut rendre service pour cet objet.

374. Traçons maintenant, pour terminer, un court historique de cette saccharimétrie optique.

La découverte du pouvoir rotatoire du sucre remonte à 1815. Elle a été faite par Biot (1). Le savant physicien venait d'observer ce pouvoir dans quelques liquides formés avec l'eau : une de ces solutions s'était montrée très-active, c'était celle du sucre. A cette époque, on conservait certains doutes sur l'identité du sucre de canne et du sucre de betterave : Biot trouva les deux sucres doués de la même action.

Le sucre de lait lui présenta une action plus faible.

(1) *Bulletins des sciences*, décembre 1815, et *Ann de chim. et de phys.* [2], IV, 90.

Enfin Biot reconnut la disparition de tout pouvoir après la fermentation.

Ce fut seulement en 1833 qu'il donna la mesure de la rotation. 100 grammes d'eau sucrée renfermant 65 grammes de sucre, ce qui produit la densité 1311, font tourner le plan de polarisation de 75°.4, sous une épaisseur de 160 millimètres pour le rayon rouge.

Biot analysa le jus de betterave, et lui trouva une richesse de 11 à 14 pour 100 (d'un champ très-fortement fumé au fumier, et qui avait produit 54000 kilogrammes) (1).

Les données générales de Biot et d'Arago ne tardèrent pas à être utilisées pour l'industrie du sucre. Un opticien de génie, Soleil, mettant ces données à profit avec une sagacité merveilleuse, construisit le *saccharimètre*, appareil remarquable à plusieurs titres, mais surtout par la plaque à double rotation, le compensateur, le reproducteur de teinte sensible, etc.

Un rapport favorable d'Arago fit donner une grande attention à cette belle découverte (2).

Restait à la faire entrer dans la pratique : ce fut la tâche de Clerget. Par une longue et précise étude, il traça le manuel opératoire dont l'usage est encore à peu près le même aujourd'hui. Il admit d'abord, d'après Biot, que 16gr,471 de sucre candi, dissous dans l'eau pure, *au volume de* 100 cc., et observés dans un tube de 200 millimètres, produisent une rotation égale à celle de 1 millimètre de quartz. Il crut que l'inversion peut être facilement obtenue, et employée, pour la mesure du sucre. Il faut tenir compte de la température : une table générale donne les résultats, sans calcul, pour tous les cas. Enfin l'auteur indique les précautions à prendre pour la décoloration dans les circonstances où une couleur trop forte empêche l'observation immédiate, — pour l'analyse de la canne, — et en général de toutes les matières sucrées (3).

Le saccharimètre de Soleil a l'inconvénient de causer une assez prompte fatigue par les couleurs vives dont le contraste lui sert de

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], LII, 58.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, XXVI, 162.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXVI, 175.

base. Un professeur irlandais, Jellett, imagine la très-ingénieuse bissection d'un prisme réfringent, et l'évolution d'une des moitiés de 180 degrés dans le sens de la longueur, après rognage sur chaque moitié d'un petit *coin* de quelques degrés, pour tenir lieu de la plaque à double rotation de Soleil, et produire la mesure du sucre non plus par l'égalité de deux teintes vives, mais par celle de deux extinctions de lumière (1).

Cornu perfectionne cette idée et réalise, avec Duboscq, un instrument très-pratique au lieu de celui de Jellett, dont les autres parties laissaient tant à désirer sous ce rapport.

J'ai fait connaître cet instrument aux fabricants de sucre (2), et, pour éviter l'inconvénient des noms propres, j'ai proposé la désignation de *saccharimètre à pénombres*, qui a été généralement adoptée.

Laurent est venu nous donner le dernier mot d'une construction très-simple : il remplace le prisme de Jellett et de Cornu, dans le saccharimètre à pénombres, par une simple lame de gypse, facile à se procurer, très-peu coûteuse et d'une homogénéité parfaite ou même par une lame de quarz. Il semble peu probable de voir trouver dans l'avenir un instrument plus simple (3).

SACCHARIMÉTRIE CHIMIQUE

375. Les actions chimiques proprement dites fournissent à la saccharimétrie quelques secours utiles, mais ces secours sont loin d'égaler ceux qu'elles procurent dans d'autres études, parce qu'il est très-difficile d'obtenir des actions simples entre le sucre et la plupart des autres corps. Voici les principaux résultats des études saccharimétriques fondées sur la chimie obtenus jusqu'à présent.

376. 1° *Détermination quantitative des sucres*. — Maumené a fait connaître, en 1854, un procédé très-simple et très-sûr pour évaluer la quantité du sucre uni soit avec des substances orga-

(1) *Royal Irish Academy's Proceedings*, VII, 1860.
(2) *Journal des fabricants de sucre*, 1er août et 21 décembre 1872.
(3) *Ibidem*, 26 février 1874.

niques d'une composition autre que celle des sucres $C^m(HO)^r$ ou avec des substances minérales (§ 93).

Le sucre dissout dans l'eau et mêlé avec 30 ou 40 fois son poids de bichlorure d'étain, $SnCl^2(HO)^6$ peut être desséché et chauffé à + 130 ou 140 degrés, pas davantage, sans éprouver rien de plus qu'une perte de 7HO; il devient $C^{12}H^4O^4$, substance insoluble dans l'eau, même très-chargée d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, ou, en général, d'acides peu oxydants; les alcalis n'ont pas plus d'action sur cette matière : elle leur résiste, malgré leur concentration, et peut être aisément lavée et séchée pour une pesée exacte.

Maumené lui a donné le nom de caramélin ou hexahédose (dans son nouveau système de nomenclature).

Rien de plus facile que l'évaluation du sucre contenu dans un mélange exempt d'autres matières sucrées de la formule $C^m(HO)^r$, par exemple dans un composé de sucre et de chlorure de sodium, de sucre et de baryte, etc.

On pèse très-soigneusement, au milligramme, 1 ou 2 grammes du mélange : on fait dissoudre dans le moins d'eau possible, et on ajoute 35 ou 70 grammes de bichlorure en solution concentrée; après mélange intime, on fait évaporer d'abord au bain d'eau, et on place ensuite la capsule soit sur un bain d'huile, soit dans l'étuve à huile (Gay-Lussac), pour porter sa température de + 130 à 140 degrés. La matière noircit, et en quelques minutes l'opération est terminée. On retire la capsule; on y verse de l'eau bouillante fortement acidulée, ce qui fait dissoudre aisément le bichlorure et laisse le caramélin en poussière atomique. On verse le liquide trouble, peu à peu, sur un filtre qui retient cette poussière, et laisse passer le bichlorure intact (il est parfaitement bon pour une autre analyse). La matière sèche est pesée, avec les précautions ordinaires, sur un filtre enfermé dans un tube et pesé avec un autre filtre de même poids, et de son poids C on déduit celui du sucre par la proportion :

$$\underbrace{108}_{\text{Caramélin.}} : \underbrace{171}_{\text{Sucre.}} :: \underbrace{C}_{\text{Caramélin obtenu.}} : \underbrace{x}_{\text{Sucre.}}$$

Exemple. — 2 grammes d'un mélange de sucre et de chlorure de sodium ont fourni, par l'action de 70 grammes de bichlorure, 0.760 caramélin sec. On trouve :

$$x \text{ (sucre)} = 0.760 \times \frac{171}{108} = 1^{gr},203$$

$$\frac{171}{108} = 1.5833, \text{ on a donc en général : } x = C \times 1.5833$$

Ce procédé rendrait les plus grands services si le sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$ était seul converti en caramélin parmi les matières $C^{m}(HO)^{r}$; mais tous les corps de cette formule subissent la même altération, et il en résulte que, dans l'analyse d'un sucre, fin ou brut, on dose à l'état de caramélin le sucre réel et le sucre inverti, confondus (1).

377. Cet inconvénient n'ôte pas au procédé toute sa valeur : loin de là.

Il est facile de voir que l'analyse d'un sucre peut être faite avec une grande précision en combinant l'observation optique, dans le saccharimètre, avec l'évaluation chimique de *toutes les matières sucrées* à l'état de caramélin.

Soient, en effet :

S la quantité de sucre pur contenu dans un poids donné de sucre commercial, $16^{gr}.15$, par exemple, séché à 120 degrés, et déduction faite des cendres;

I la quantité de sucre inverti, dont nous admettrons que le pouvoir rotatoire est 0.38 ↖;

R le degré saccharimétrique observé;

C la quantité de caramélin obtenue par le traitement du mélange (on opère sur $\frac{16.15}{5} = 3.230$, et on multiplie par 5).

Nous devons avoir :

$$16.15 \times R = (S - I \times \frac{171}{180} \times 0.38) = S - 0.361\,I$$

$$C = S \times \frac{108}{171} + I \times \frac{108}{180} = 0.632\,S + 0.6\,I$$

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, XXXIX, 422, et *Travaux de l'Académie impériale de Reims*, XI, 331.

Équations d'où l'on tire :

$$S = \frac{0.6\,C + R \times 16.15}{1.3792} \quad \text{et } I = \frac{0.6\,C - R \times 0.062}{0.4979}$$

ou simplement : $I = 16.15 - S$.

Un exemple fera juger la précision obtenue par cette méthode On a fait un mélange de :

Sucre candi.....	88	grammes.
Sucre inverti séché à 120 degrés.....	12	—
	100	

Ce mélange représente un sucre brut ordinaire, déduction faite des cendres et de l'humidité. On peut calculer *à priori* les résultats qu'il doit fournir; ces résultats sont inscrits dans le tableau suivant :

	En centièmes.	POUR 16gr,15 employés.	SACCHARIMÈTRE. R	CARAMÉLIN. C
S.....	88	14gr,212	88°	9gr,093
I.....	12	1gr,938	4°33	1gr,177
	100	16gr,150	83°67	10gr,270
		Observation.....	83°6	10gr,272

L'introduction de ces deux derniers nombres dans les formules de S et I donne :

	Gr.			Gr.	
S =	14.2083	au lieu de	14.212,	erreur —0.0037	ou —0.00041
I =	1.9442	—	1.938,	+0.0062	+0.00320
	16.1525		16.150		

Les erreurs d'une bonne analyse sont donc insignifiantes.

Les deux déterminations de cette analyse sont aujourd'hui faciles à obtenir toutes les deux : l'observation au saccharimètre à pénombres donne les trois chiffres, 83°.6, sans une incertitude plus grande que celle prise pour exemple, et qui est maximum (83°.6 au lieu de 83°.67). Il est donc possible de faire une analyse de sucre avec une précision comparable à celle des meilleures analyses chimiques, même minérales.

[Voici des barêmes utiles pour le calcul :

1.....	16.15	1.....	1.3792	1.....	0.4979
2.....	32.30	2.....	2.7584	2.....	9958
3.....	48.45	3.....	4.1376	3.....	1.4937
4.....	64.60	4.....	5.5168	4.....	1.9916
5.....	80.75	5.....	6.8960	5.....	2.4895
6.....	96.90	6.....	8.2752	6.....	2.9874
7.....	113.05	7.....	9.6544	7.....	3.4853
8.....	129.20	8.....	11.0336	8.....	3.9832
9.....	145.35	9.....	12.4138	9.....	4.4811

A l'aide de ces trois tables, l'évaluation de S et I peut être faite presque sans fatigue].

On peut d'ailleurs éliminer d'abord le sucre inverti (dans les limites indiquées) par l'action de la potasse ou de la soude caustique.

378. Supposons qu'il s'agisse d'une betterave dont on veut mesurer la richesse saccharine, on la pèse, on la râpe, et on épuise la pulpe par de l'eau tiède. Le liquide filtré est évaporé dans le vide après addition de 2 ou 3 centièmes de soude caustique (rapportés à la betterave).

Lorsque la concentration est achevée, on rend l'air et on laisse la masse exposée pendant dix à quinze minutes à la température du bain d'eau bouillante, ce qui suffit pour transformer le sucre inverti et le sucre neutre en produits sur lesquels le chlorure d'étain n'a plus d'action. Alors on fait agir ce réactif pour transformer le sucre cristallisable, conservé seul intact, en *caramélin* (§ 366); on pèse ce corps, et de son poids on peut déduire celui du sucre cristallisable réel.

Une deuxième opération faite sans addition de soude caustique, pour transformer tous les sucres en caramélin, donne un excès de ce corps dont on déduit les sucres autres que le cristallisable. Je ne crois pas nécessaire d'entrer dans les détails.

379. 2° *Procédé de Payen.* — Ce procédé consiste à traiter le sucre, dont on veut faire l'analyse, par de l'alcool saturé de sucre

pur. Ce liquide ne peut dissoudre une nouvelle quantité de sucre pur, tandis qu'il dissout bien le sucre inverti et quelques autres matières étrangères, ce qui permet d'isoler le sucre réel et d'obtenir exactement son poids.

Voici comment l'on doit agir, d'après Payen (*Traité de chimie*, 5e édit., II, p. 328) :

« On prend un échantillon moyen du sucre à essayer que l'on » divise légèrement dans un mortier pour rompre les agglomérations sans briser les cristaux. Après avoir pesé 10 grammes de ce » sucre, on l'introduit dans un tube de 15 millimètres environ de » diamètre et de 20 centimètres de longueur, puis on ajoute environ » 10 cc. d'alcool anhydre pour enlever les 2 à 3 centièmes d'eau » que les sucres bruts peuvent contenir : on agite, on laisse déposer, » et l'on décante ; ensuite on verse dans le tube 50 centimètres de » la liqueur d'épreuve, qui se prépare de la manière suivante : » à 1 litre d'alcool à 88 degrés, on ajoute 50 cc. d'acide acétique à » 7 degrés, puis on fait dissoudre dans la liqueur 50 grammes de » sucre blanc sec et pulvérisé : cette quantité est celle qui sature la » liqueur à la température de 15 degrés ; mais, afin qu'elle reste » saturée dans les changements de température, on suspend dans » toute la hauteur du vase qui la renferme des chapelets de cristaux de sucre candi blanc. La solution ainsi préparée peut dissoudre le sucre incristallisable et la mélasse, décomposer et dissoudre le sucrate de chaux sans dissoudre les cristaux de sucre, » puisqu'elle en est saturée.

» (La saturation laissait quelque chose à désirer dans les variations de la température extérieure. Numa Grar l'a rendue plus » exacte en broyant dans un mortier du sucre candi mêlé à la » liqueur d'épreuve ; filtrant alors, on obtient un liquide qui, employé immédiatement, donne des résultats comparables, et permet » d'apprécier les différences moindres qu'un demi-centième dans » la proportion de sucre pur cristallisé que l'on peut extraire d'un » sucre brut.)

» On ajoute donc 50 cc. de cette liqueur d'épreuve dans le tube » contenant les 10 grammes de sucre brut lavé à l'alcool anhydre et

» égoutté rapidement : on agite, on laisse reposer, et dès que le » liquide est clair, on le décante, puis on ajoute une nouvelle quan- » tité de liqueur d'épreuve égale à la première; on agite, on laisse » reposer, et l'on décante encore. On fait un dernier lavage avec de » l'alcool à 96 ou 98 degrés pour enlever le liquide saturé de sucre » interposé entre les cristaux. Il ne reste plus qu'à recueillir le sucre » sur un filtre, le dessécher et le peser : la différence entre le poids » primitif de l'échantillon et le dernier poids obtenu indique les » substances étrangères solubles qui accompagnaient le sucre brut.

» Si le sucre contenait des substances insolubles, on détermine- » rait leur quantité en dissolvant ensuite tout le sucre dans de l'al- » cool à 60 degrés, filtrant et pesant le résidu sur le filtre. »

Ce procédé ne peut être facilement mis en usage par les personnes peu habituées aux recherches délicates du laboratoire : il exige quatre genres d'alcool et une manipulation très-laborieuse où la plus grande dextérité devient indispensable. La nature des matières étrangères n'est pas sans influence sur la solubilité du sucre; aussi Dumas a-t-il cherché le moyen de le simplifier.

380. *Modification par Dumas.* — Elle consiste à évaluer directement, non plus le sucre, mais les matières étrangères, par l'excès de densité que présente la liqueur d'épreuve sur la densité que donnerait un sucre pur traité de la même manière. L'application du procédé n'exige plus qu'un alcoomètre ordinaire. Les précautions à suivre dans son emploi sont les mêmes que s'il s'agissait d'un essai d'alcool.

Voici le procédé : « On mêle un litre d'alcool à 85° cent. et 50 gr. » d'acide acétique à 8°; on ajoute à la liqueur autant de sucre pur » qu'elle en peut dissoudre; elle marque 74° à l'alcoomètre. En » agitant 1 décilitre de ce liquide avec 50 grammes de sucre à » essayer, et filtrant la liqueur, il suffit, pour terminer l'essai, d'y » plonger l'aréomètre. S'il marque 74° de nouveau, le sucre est » pur; s'il descend à 69°, le sucre est à 95; s'il descend à 64°, le » sucre est à 90. Chaque degré perdu par l'alcoomètre répond à un » degré de diminution dans la richesse du sucre.

» Dans les sucres à très-bas prix, la nature variable des impu-
» retés rend ce genre d'essai un peu moins certain; mais, pour les
» sucres compris entre 87 ou 88 et 100, qui forment la presque
» totalité des sucres bruts du commerce, les résultats s'accordent
» avec ceux du polarimètre. Si le sucre renfermait du sable ou
» des matières insolubles, il faudrait en tenir compte.

» A Paris, dans une importante raffinerie; à Lille, dans les mains
» les plus compétentes, comme au laboratoire des Finances ou
» à celui de la Sorbonne, ce procédé a donné les mêmes titres que
» le polarimètre; sur une moyenne de vingt essais destinés à éva-
» luer la richesse des sucres d'une livraison considérable de sucres
» très-divers, les écarts n'ont pas dépassé 1 millième, c'est-à-dire
» ont été nuls. Pour des essais individuels, ils dépassent rarement
» un centième, ce qui est insignifiant, comme on sait, dans un com-
» merce où des sucres classés au même type diffèrent si souvent
» de 8 à 10 pour 100 en richesse. »

381. Le docteur Gunning (d'Amsterdam) a donné la marche suivante, admise comme dernier perfectionnement :

16gr.35 du sucre à examiner sont d'abord desséchés à 105°—110° dans l'étuve. On les place alors dans un tube effilé fermé seulement par un petit tampon d'amianthe, et on les lave :

1° A l'alcool absolu;

2° Avec de l'alcool à 96° cent. saturé de sucre;

3° Avec de l'alcool à 92 saturé de sucre;

4° Avec la liqueur Payen (alcool à 84° cent. et 40 millièmes d'acide $C^4H^4O^4$) saturée;

5° Avec de l'alcool à 92 saturé;

6° Avec de l'alcool à 96 saturé;

7° Avec de l'alcool absolu.

puis on fait tomber ce sucre dans une fiole de 100—110 cc.; on le fait dissoudre, on le décolore par l'acétate de $(PbO)^3$ nécessaire; on met à 100 c.c.; on filtre, et on prend le degré saccharimétrique. Ce degré ne demande plus aucune correction (1).

(1) *Conférences internationales*, 1873, p. 98.

Un docteur allemand a donné son nom à la méthode Payen modifiée (?), moins que par le docteur Gunning. Je crois lui rendre service en taisant son nom.

382. Il est facile d'obtenir plus simplement le même résultat et une précision plus grande. On fait dissoudre les 16gr.15 immédiatement dans la fiole avec 10 c.c. eau distillée, puis on remplit avec de l'alcool à 95 acidulé et saturé de sucre. Cet alcool est formé de

	cc.
Alcool à 95 degrés saturé de sucre candi.....	1000
Acide acétique cristallisable saturé de sucre candi....	5

On agite bien, et on abandonne pendant quinze minutes. On décante alors le liquide alcoolique; on verse de l'eau, un peu d'acétate $(PbO)^3$; on met à 100 c.c., et on observe au saccharimètre.

383. En Belgique, on évalue le titre par une méthode expéditive dite *Méthode des différences*.

Soit S le titre saccharimétrique donné par l'observation directe.

On admet, pour le titre R, la formule $R = S - (100 - S)$.

Exemple : $S = 92$ $R = R - (100 - 92) = 84$.

Si le sucre est humide, on détermine l'humidité H, et l'on a :

$$R = S - (100 - S - H)$$

Soit $H = 4.28$.

$$R = 92 - (100 - 92 - 4.28) = 92 - 2.72 = 88.28$$

Cette méthode admet implicitement comme très-faible la proportion du sucre inverti. Elle est de moins en moins exacte quand cette proportion augmente. Elle ne tient aucun compte des matières étrangères.

La comparaison des diverses méthodes a donné :

	Gunning.	Ordinaire.	Différences.	Types.
Sucre du Brésil 7—9...	80	79.66	81.0	80
— Madras, n° 1 (< 7)..	69.5	66.15	69.6	67

Le sucre cristallisable normal est presque identiquement évalué dans les quatre.

384. 3° *Analyse par la liqueur de cuivre* (liqueur de Trommer, de Barreswil, de Fehling, etc). — C'est à feu Barreswil que cette méthode est due : les modifications apportées depuis à la composition de la liqueur n'ont pas augmenté la précision de la méthode qui est très-délicate, comme nous allons le voir.

Trommer avait découvert les faits suivants :

1° Le sucre pur, cristallisable, ne réduit pas l'oxyde de cuivre contenu dans une solution faite avec le tartrate double de potasse et cuivre, additionné d'un excès d'alcali.

2° Le sucre inverti par l'acide sulfurique étendu, dans lequel on le fait bouillir, produit une réduction complète de la même liqueur.

3° La quantité d'oxyde de cuivre réduit est proportionnelle à la quantité de sucre employé. Barreswil a vu dans ces faits une base pour l'évaluation du sucre, et a proposé la marche suivante :

Composition de la liqueur. — Barreswil avait donné la formule très-simple :

	Grammes.
Bitartrate de potasse (crème de tartre).....	50
Carbonate de soude cristallisé.....	40

sont mis en dissolution dans 300 c.c. d'eau.

	Grammes.
Sulfate de cuivre cristallisé.....	30
Potasse (à la chaux).....	40

sont dissous de leur côté, le sulfate dans 200 c.c., la potasse dans 50 cc., et on les verse l'un après l'autre dans la première dissolution. Il se forme ainsi, après une précipitation partielle et momentanée, une solution totale d'un beau bleu.

C'est un tartrate double de potasse et cuivre, avec de l'alcali en excès (potasse et soude), et ce mélange est facilement réduit par le glucose, tandis qu'il ne produit aucune action du même genre avec le sucre.

Prenez un tube bouché, versez-y 15 c.c. d'une solution de sucre pur (soit la dissolution saccharimétrique à 16gr.15, soit une dissolution beaucoup plus faible), ajoutez quelques gouttes de la liqueur cuivreuse, et faites bouillir pendant une minute : la nuance bleue se conserve, aucun précipité n'apparaît.

Faites une expérience toute semblable avec du glucose au lieu de sucre; à l'instant où la température atteint 70 à 75 degrés, le liquide se trouble, un précipité jaune, puis rouge, est formé, en même temps que la nuance bleue disparaît. Le précipité est cuivreux : c'est tantôt du protoxyde, Cu^2O, tantôt du cuivre pur entièrement réduit ou débarrassé d'oxygène.

Nous reviendrons tout à l'heure sur cette différence; mais admettons d'abord que l'action du glucose donne uniquement du protoxyde; il est facile d'utiliser cette action, non-seulement pour reconnaître le glucose, mais même pour le doser.

On prend un poids de glucose exactement connu, $0^{gr}.826$, je suppose; on le fait dissoudre dans 20 ou 25 c.c. d'eau, et on porte à l'ébullition : alors on y verse goutte à goutte, avec une burette, la solution de cuivre tant qu'elle est décomposée, ce qui est visible par la disparition de la nuance bleue et la formation du précipité rouge. Soient 184 c.c. le volume de liqueur cuivrique nécessaire; il est clair que les quantités de glucose et de liqueur cuivrique seront toujours proportionnelles, si l'action donne un produit constant, du protoxyde de cuivre, ce qui arrive avec le glucose; on pourra doser un poids inconnu de ce glucose en mesurant le nombre de centimètres cubes de liqueur cuivrique décomposés par ce poids inconnu x; car si le nombre est 131, on aura la proportion

$$184^{cc} : 131^{cc} :: 0^{gr},826 : x^{gr}$$

ce qui donne $x = 0^{gr}.588$.

Telle est l'application fort simple des expériences de Trommer, faite par Barreswil.

Cette application a été regardée alors comme un moyen d'analyse exact et précieux, parce que l'on a cru que le glucose était le seul type différent du sucre ordinaire. Les études du sucre inverti avaient montré que ce sucre contient, outre le glucose solide, un autre sucre distinct par son pouvoir rotatoire, qui est de sens contraire, et par son incristallisabilité. Mais on a admis que cet autre sucre, appelé chylariose (*lévulose*), ne différait aucunement d'action sur la liqueur cuivrique.

On a donc continué d'analyser les sucres bruts plus ou moins raffinés, en admettant que ces sucres sont toujours composés de deux parties distinctes :

1° Du sucre cristallisable, ou sucre ordinaire, inactif avec la liqueur cuivrique;

2° Du sucre inverti, mélange de glucose et de chylariose agissant tous deux de la même manière avec cette liqueur. Ce sucre inverti ne donnant pas de sucre cristallisable proprement dit, est même souvent désigné par le nom de *sucre incristallisable*, malgré le glucose cristallin qu'il renferme.

385. Cette manière de voir est erronée.

D'abord il n'est pas démontré que le glucose et le chylariose agissent de la même manière. Ensuite le sucre inverti, bien loin de ne contenir que du glucose et du chylariose, contient d'autres produits; on y trouve toujours du sucre neutre de deux variétés, l'une active sur la liqueur tartro-alcaline de cuivre, l'autre inactive sur ce même réactif; en outre quand le sucre a subi l'influence des alcalis, on y rencontre à peu près la moitié de son poids d'un acide qui avait échappé à tous les observateurs, et qui a été signalé récemment (1). Cet acide est inactif.

Examinons successivement l'influence de ces deux causes.

Le glucose et le chylariose agissent-ils de la même manière?

Le glucose est un corps bien défini : solide, cristallin, capable de donner avec le chlorure de sodium des cristaux parfaits, il ne laisse aucun doute sur son individualité, ni sur sa formule, qui est

$C^{12}H^{14}O^{14}$ quand on le sèche seulement à 100 degrés,
$C^{12}H^{12}O^{12}$ quand on le sèche à 120 degrés.

Il n'en est pas de même du chylariose, qui ne peut être solidifié, si ce n'est en masse amorphe; on ne connaît aucun composé cristallisé, ni même un peu sérieusement défini par d'autres caractères, formé par ce sucre, soit avec le chlorure de sodium, soit avec les

(1) Maumené, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LXX, 53; et *Journal des fabricants de sucre*, 9 décembre 1869.

alcalis. C'est par la propriété de fermenter qu'il se rapproche du glucose; mais, même sous ce rapport, il s'en faut qu'on puisse lui attribuer un caractère précis, car il n'a pas été isolé. Rien n'autorise à affirmer l'identité de son action et de celle du glucose sur la liqueur cuivrique.

Quelle est d'ailleurs l'action du glucose?

La théorie générale de l'action chimique peut seule nous l'apprendre.

386. C'est une liqueur dont la complexité rend l'usage imparfait. On a cru d'abord que l'oxyde de cuivre en est la seule partie active, puis on a reconnu, peu à peu, l'influence de l'excès d'alcali, la soude qui est ajoutée en quantité considérable, et dont il était bien facile de prévoir les effets. Aujourd'hui l'emploi peut en être mieux réglé, mais il demande encore de grandes précautions.

Lorsqu'on chauffe une dissolution de sucre avec un sel de cuivre, par exemple du sulfate de cuivre, on observe une réduction plus ou moins rapide de l'oxyde de cuivre, $2CuO$, qui perd d'abord la moitié de son oxygène pour devenir Cu^2O, et ensuite l'autre moitié, pour devenir du cuivre métallique, Cu^2.

Cette réduction n'est pas produite par le sucre, $C^{12}H^{11}O^{11}$: il faut qu'il soit inverti, d'abord, et changé en $C^{12}H^{12}O^{12}$, pour que la réduction ait lieu. Chacune des parties du sucre inverti (§ 131) ou seulement l'une d'elles, et en général presque tous les corps dont la formule est $C^{12}H^{12}O^{12}$, ou même, $C^m(HO)^r$, produisent la réduction et à peu près de la même manière.

Pour le sulfate de cuivre, on a :

$$9\,CuO.SO^3 + 4\,C^{12}H^{12}O^{12} = 4\,C^{12}H^{12}O^{14} + 8\,SO^3 + CuO.SO^3 + 8\,Cu.$$

Cette première action exige 180 de sucre pour 250 de sulfate cristallisé, $SO^3.CuO(HO)^6$. S'il y a davantage de ce dernier, on a :

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{196}{80} = 2.45 \quad \text{soit } 2.5$$

$$5\,CuO.SO^3 + 2\,C^{12}H^{12}O^{14} = 2\,C^{12}H^{12}O^{16} + 4\,Cu + 4\,SO^3 + CuO.SO^3.$$

$C^{12}H^{12}O^{16}$ est un acide que j'ai découvert dans l'action du sucre et

du permanganate de potasse, et qui prend naissance dans tous les cas d'oxydation lente du sucre (§ 54). Ici le sulfate de cuivre éprouve une réduction complète en métal, ce qui a été observé par Vogel.

L'acétate de cuivre donne, de son côté :

[M] $$n = \frac{180}{91} = 1.98 \quad \text{soit } 2.00$$

$$2C^4H^3O^3.CuO + C^{12}H^{12}O^{12} = C^{12}H^{12}O^{14} + 2Cu + 2C^4H^3O^3$$

Action qui se continue comme avec le sulfate, et donne du cuivre métallique.

Ajoutons de suite que le cuivre naissant décompose le sulfate ou l'acétate à mesure de sa formation, et donne du protoxyde qui est le produit *secondaire*.

Il est clair que ces actions peuvent être ramenées à l'une d'elles, par exemple, celle de l'acétate, en versant un acétate dans le sel de cuivre soumis au glucose. C'est ce qui arrive avec le sulfate, l'azotate et même l'acétate de cuivre; tous donnent du protoxyde immédiatement à l'ébullition; le dernier donne une précipitation complète, ce qui n'aurait pas lieu sans l'addition d'acétate alcalin. L'acétate de cuivre, mêlé d'un sel de Fe^2O^3, ne donne plus de protoxyde avec le glucose, parce qu'il est changé en sel de fer. Le chlorure de cuivre, mêlé d'acétate, donne un précipité qui empêche l'action du glucose d'après A. Reynoso (1).

387. L'acide hexépique est accompagné d'acide triéjique (dans l'action du permanganate de potasse); l'acide triéjique n'est autre que l'acide gummique de Reichardt. Obtenu par ce chimiste dans l'action de l'oxyde de cuivre et du glucose, il a paru présenter la composition $C^6H^5O^{10}$; non-seulement à l'auteur, mais depuis à un autre chimiste (2); mais, d'après tous ses caractères, c'est de l'acide triéjique, $C^6H^6O^{10}$.

Il serait d'ailleurs accompagné d'un autre acide, $C^4H^6O^{12}$, oxygummique (!) (3).

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LXI, 278.
(2) *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 325.
(3) *Bull. de la Soc. chim.*, III, 437.

L'acide signalé par Reichardt est le triéjique, $C^6H^6O^{16}$. Claus a obtenu l'acide voisin, $C^6H^4O^{10}$ tribéjique (tartronique), les acides formique, oxalique, et peut être acétique, dans la liqueur (tartrate de cuivre alcalin) (1).

388. Le tartrate double de cuivre et de potasse peut être obtenu aisément en saturant la crème de tartre par du carbonate ou de l'hydrate de cuivre : c'est un sel soluble, cristallisable en prismes d'un beau bleu foncé.

Sa composition est très-probablement :

Acide tartrique	$C^8H^4O^{10}$.	132
Oxyde de cuivre	$(CuO)^3$.	120
Oxyde de potassium	KO.	47
Eau	9 HO.	81
		380

ou, rationnellement, $C^8H^4O^{10}(CuO)^2(HO)^6 + CuO.KO(HO)^3$.

Quoi qu'il en soit, on l'obtient doué d'une grande puissance oxydante sur le sucre ; l'action qu'il produit est très-complexe, et, jusqu'à présent, la formule de cette action était restée incertaine. On peut la donner exactement en considérant que l'oxyde de cuivre est la seule partie active, et suivant pas à pas cette action.

Elle commence par

M $$n = \frac{180}{40} = \frac{9}{2}$$

$$9CuO + 2C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^{12}H^{12}O^{14} + 4Cu^2O + CuO \qquad (1)$$

Le corps $C^{12}H^{12}O^{14}$ est un acide qui n'a pas encore été isolé, dans cette action : il s'unit à la potasse et donne :

M $$n = \frac{234}{40} = 5.85 \text{ soit } 6.00$$

$$6CuO + C^{12}H^{11}O^{13}.KO = C^{12}H^{11}O^{15}.KO + 2Cu^2 + CuO \qquad (2)$$

$C^{12}H^{12}O^{15}KO$ est le sel du même acide cité tout à l'heure (386); c'est l'hexépate de potasse, qui peut être obtenu par ce moyen.

Ce sel peut encore agir sur l'oxyde de cuivre :

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVI, 466.

$\boxed{M}$ $$n = \frac{250}{40} = \frac{25}{4} = 6.02 \quad \text{soit } 6$$

$$6\,CuO + C^{12}H^{11}O^{15}.KO = C^{12}H^{11}O^{17}KO + 2\,Cu^2O + 2\,CuO \qquad (3)\ a$$
$$= C^{12}H^{11}O^{19}KO + 2\,Cu^2O + 2\,Cu \qquad (3)\ b$$

Les derniers sels peuvent encore agir et donner du cuivre métallique.

Ce que je désire montrer surtout, c'est l'impossibilité de compter sur une action qui peut être si complexe et donner du protoxyde Cu^2O ou du cuivre métallique, ou les deux à la fois. En faisant la somme des actions (1) (2) et (3) *a*, il est facile de voir que $2\,C^{12}H^{12}O^{12}$ réduisent 20 CuO en Cu^2O. Ainsi l'équivalent de glucose produit la réduction de 10 CuO, ce qui a été reconnu par expérience, mais n'était pas expliqué et ne pouvait l'être que par ma Théorie.

389. La complication de l'action chimique est d'ailleurs encore plus grande : l'excès de soude, qu'on a cru nécessaire pour conserver la liqueur, agit sur l'acide tartrique à la longue d'une part, et de l'autre décompose le sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$, quand on chauffe pendant quelque temps.

$\boxed{M}$ $$n = \frac{171}{40} = 4.27 \quad \text{soit } 4$$

$$4\,NaO.HO + C^{12}H^{11}O^{11} = 2C^6H^5O^5.NaO + 2\,NaO(HO)^2 + HO \qquad (a)$$
$$= 3\,C^4H^3O^3.NaO + NaO(HO)^6 \qquad (b)$$

La première action a été signalée récemment (*).

La soude agit donc fortement sur le sucre comme nous l'avons vu et expliqué § 60. Si l'on a trouvé 1/100 de sucre inverti dans les raffinés, c'est par suite de ces actions (**).

La soude cause encore un autre genre d'erreur : elle facilite la recoloration du liquide tartro-cuivrique (***).

Une conséquence évidente, c'est de supprimer tout excès d'alcali caustique (****) : on l'a recommandé, ce qui est facile en ajoutant du bicarbonate de soude.

(*) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LXXV, 960.
(**) *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 320.
(***) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LXXVI, 1602.
(****) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LXXV, 1836.

390. J'ai depuis longtemps reconnu l'impossibilité d'obtenir des résultats constants avec la liqueur tartro-alcaline de cuivre, quand on la verse goutte à goutte dans le liquide sucré à analyser, ou celui-ci dans la liqueur et, surtout, quand elle renferme un grand excès de soude.

Pour éviter les erreurs dues à cette double influence, j'ai fait usage de la méthode suivante :

1° Réduire la quantité de soude au minimum. Une expérience assez simple montre la limite de ce minimum.

Une dissolution de bitartrate de potasse pur contenant un équivalent de ce sel peut dissoudre 3 équivalents de bioxyde de cuivre hydraté ou même carbonaté. Cette liqueur est d'un beau bleu comme celle de Trommer ; *elle offre une réaction acide*. Bouillie avec du glucose ou du sucre inverti, elle ne produit pas de réduction. Nous en avons déjà parlé § 101.

Un quatrième équivalent de bioxyde ne peut s'y dissoudre ; mais l'addition d'un peu de soude, ou de potasse caustique, lui donne, à la fois, la réaction alcaline et la propriété réductrice.

Il faut un équivalent d'alcali pour que cette propriété soit très-nette et se manifeste par un précipité de protoxyde Cu^2O du rouge vif connu.

Je compose donc la liqueur d'après ces données :

Crème de tartre.....	1 équivalent.	188 grammes.
Sulfate de cuivre.....	3 —	375 —
Soude caustique (ou potasse)..	4 —	160 —

Eau pour faire 9 litres.

On ajoute un peu d'eau pour titrer la liqueur, etc.

2° Traiter le liquide sucré à analyser par un excès de cette liqueur, faire bouillir, filtrer, laver une fois à l'eau bouillante et doser l'excès de liqueur par le monosulfure de sodium (ou le cyanure) récemment dissous, l'un ou l'autre.

J'ai indiqué cette méthode depuis longtemps (1). Elle donne de

(1) *Traité du travail des vins*, 2e édit., p. 513.

bons résultats même pour les vins où le sucre est complexe comme le sucre inverti.

Il est bon de réduire la liqueur sucrée à ne contenir que 6 à 8 centièmes de sucre, au plus.

Weil vient de proposer, il y a peu de temps, une méthode toute semblable à la mienne : traiter par un excès de liqueur cuivrique et doser l'excès dans le liquide filtré; pour ce dosage, il emploie le protochlorure d'étain en dissolution formée de 16 à 20 grammes de chlorure cristallisé et 250 grammes d'acide chlorhydrique pur mis à 1 litre, et titré (1). Malheureusement la quantité d'oxygène enlevé par la réduction ne donne pas une mesure exacte du glucose.

391. Dans tous les essais par la liqueur de Trommer ou les autres liqueurs analogues, on titre le réactif au moyen d'une quantité connue de glucose, par exemple 1 gramme.

Pour obtenir ce glucose pur on a jusqu'à présent fait usage non pas du glucose proprement dit, mais du sucre normal inverti, dans la pensée d'une simple division en glucose et chylariose, et de l'identité d'action de ces deux corps.

Il est nécessaire de renoncer à cette préparation qui est une des grandes causes d'erreur dans l'analyse des sucres et d'où proviennent les différences continuelles entre les résultats des divers analystes.

On doit prendre du glucose pur, préparé comme je l'ai indiqué, et peser 1 gramme de ce corps pour le dissoudre à 20 c.c., ou 5 grammes pour 100 c.c.

La liqueur normale de glucose, faite avec 1gr.000 de glucose pur et sec, mis à 100 c.c. avec de l'eau distillée et un demi-centimètre cube d'ammoniaque pure, se conserve très-bien (2).

Le premier essai fait, on procède à l'inversion complète d'une

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXVIII, 109.

(2) Le glucose commercial agit très-lentement sur les alcalis. 200 grammes mêlés de 100 gr. de potasse à la chaux, fondue au moment du mélange, ont été conservés du 16 juin 1855 au 16 mai 1856 et gardaient encore une alcalinité très-forte. EM.

autre portion du liquide sucré : on ajoute à 100 c.c. de ce liquide, 10 c.c. d'acide sulfurique normal = $1^{gr}.000$ SO^3HO, et on fait chauffer pendant dix minutes dans le bain d'eau bouillante. On refroidit dans un courant d'eau, et quand la liqueur est ramenée à la température ordinaire, on en prend $5^{cc},5$ pour avoir 5 c.c. du liquide sucré; on y verse un petit excès de liqueur Trommer assez grand pour laisser au mélange une couleur bleue prononcée après l'ébullition pendant deux à trois minutes, — ce qu'on détermine par une première expérience faite goutte à goutte, — on verse rapidement le mélange sur un filtre préparé d'avance, en ayant soin de tenir le filtre presque constamment plein, et en lavant sans laisser refroidir avec de l'eau distillée bouillante, de manière à ne laisser aucune couleur au papier.

On dose ensuite le cuivre dans la liqueur filtrée avec une solution titrée de sulfure de sodium. On déduit le chiffre de cet excès du chiffre que le volume de liqueur employé donnerait avec la même solution de sulfure. La différence est évidemment la quantité de liqueur Trommer décomposée par la totalité du sucre. Cette liqueur fait connaître le chiffre total du glucose correspondant au sucre. On en déduit le glucose trouvé directement, et l'on a la quantité de sucre en multipliant par $\frac{171}{180}$ ou $\frac{19}{20}$, ou 0.95.

392. Peu à peu le jour se fait sur le peu de confiance méritée par la liqueur Trommer.

Patterson fait observer (1) :

1° Une solution de tartrate cupro-potassique ne correspond pas à une quantité de sucre équivalente au cuivre qui y est contenu. Son pouvoir oxydant varie avec la quantité de soude. Même avec un excès de cet alcali, jamais le sucre inverti ne la réduit entièrement.

2° Une solution ancienne peut être revivifiée par une addition de soude, et si cette addition est considérable, la liqueur est plus active que primitivement.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 31.

3° Dans un flacon fermé, à moitié plein, tout l'oxygène est absorbé.

4° La lumière la décompose presque complétement; la quantité d'acide carbonique formé est plus grande que l'oxygène absorbé.

5° L'alcalinité diminue toujours, même dans l'obscurité.

Feltz reconnaît que le sucre de canne peut réduire la liqueur Trommer.

10 c.c. se décolorent en dix minutes par 3 à 6 grammes de sucre raffiné ou candi, et en trente minutes par 0.6.

La réduction paraît d'autant plus prompte que la soude est plus abondante.

Scheibler avait annoncé le fait en 1869 (1).

Même avec du sucre plus riche en glucose, l'erreur est facile.

10 gr. de sucre et	0.398	de sucre inverti	ont donné..	0.461	
15 —	0.298	—	—	0.378—0.425	

393. On décompose la liqueur seule en la faisant bouillir après une addition d'eau considérable (2).

394. Le chloroforme, par sa facilité de transformation en chlorure et formiate par les alcalis et la puissance réductrice du formiate, doit avoir une grande action sur la liqueur. En effet, il suffit de quelques gouttes d'eau d'une liqueur au 1/000 de chloroforme pour précipiter beaucoup de protoxyde Cu^2O. Cependant les formiates, tout produits à l'avance, n'exercent aucune action; il leur faut, dit-on, l'état de condensation nommé l'état *naissant*, c'est-à-dire que l'action du chloroforme est tout autre; ma Théorie l'explique et je donnerais les détails si je n'étais tenu d'abréger.

Tous les corps dont la décomposition produit du chloroforme donnent la réduction; Baudrimont s'en est assuré pour le chloral, l'acide trichloracétique, les éthers perchlorés composés, etc., le bromoforme.

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LXXIX, 964.
(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LXXIX, 1263

L'inaction est complète avec les chlorures de carbone, l'éther chlorhydrique, bichloré, le chlorure et le bromure d'éthylène.

On peut doser le chloroforme avec les précautions contre sa volatilisation (1).

395. On a proposé récemment une liqueur de cuivre plus stable que la liqueur Trommer. Au lieu d'acide tartrique, cette liqueur nouvelle contiendrait de la glycérine.

16 grammes de sulfate de cuivre dans 64 grammes d'eau,
80 centimètres cubes de solution de soude caustique, D = 1340,
6 à 8 grammes de glycérine pure.

On ajoute cette dernière en agitant : elle dissout l'hydrate (2).

Cette propriété de la glycérine a été signalée par Vogel (3).

Mohr ne regarde pas la décoloration de la liqueur comme un indice assez précis; il croit préférable de mesurer le Cu^2O réduit; il traite ce dernier par une dissolution de sulfate ferrique; une partie est ramenée à l'état ferreux, dont la détermination par le permanganate est facile (4). C'est bien long et très-délicat.

396. On doit préférer, comme réactif plus sensible, la solution d'oxyde de cuivre dans la soude, sans acide tartrique, indiquée par Becquerel père. 100 c.c. de solution de sulfate de cuivre *faible* doivent être additionnés de 50 c.c. de soude caustique concentrée. On décante pour séparer un peu d'oxyde non dissous. La liqueur est d'un beau bleu foncé; il faut la tenir à l'abri de la lumière et des vapeurs ammoniacales, dont les traces « troublent complétement l'effet produit. » 1 de ce liquide et 2 de vesou donnent, en deux ou trois minutes, une nuance rouge violet s'il y a du glucose (5).

On prépare bien cette liqueur en employant

100 c.c. de dissolution de soude à 33 degrés densimétriques.
50 c.c. — de sulfate de cuivre (125 gr. = 1000 cc.).

(1) *Journ. de pharm.* [4], IX, 410.
(2) *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 49.
(3) *Journal de pharm.* [2], I, 245.
(4) *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 499.
(5) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVII, 15 et id. [4], V, 394.

On verse peu à peu cette dernière, en agitant assez fort, dans la soude : tout l'oxyde reste dissous, et la liqueur offre le bleu foncé du tartrate CuO.KO. Son action réductrice est beaucoup plus prompte. Elle a lieu à froid et se complète en deux ou trois minutes.

Une première application de cette faculté réductrice fut proposée par Krantz. On prend :

Sucre	40	grammes.
Potasse (alcool)	4	—
Sulfate de cuivre cristallisé	2	—
Eau	600	—

On dissout dans un flacon fermé ; le sucre mêlé avec cette liqueur ne donne aucun précipité à froid, s'il est pur même en huit jours ; s'il renferme du sucre inverti, en quelques heures il dépose du protoxyde de cuivre rouge (1).

La première idée de l'emploi de la liqueur est due à Lassaigne, qui a fait connaître la propriété du sucre de rendre solubles, avec les alcalis, certains oxydes, et en particulier l'oxyde de cuivre, en formant des composés qui se détruisent peu à peu spontanément ou par l'application directe de la chaleur (2).

397. *4° Dosage par extraction directe.* — La seule méthode convenable pour extraire le sucre cristallisé pur, et en connaître le poids, a été conseillée par Péligot (3). La voici, légèrement modifiée : On coupe des tranches de betterave comme s'il s'agissait d'évaluer l'eau (voy. ce dosage) ; mais au lieu de les recueillir dans un vase vide, on les fait tomber dans un flacon rempli d'alcool à 90 centièmes (D = 0.830). On les laisse vingt-quatre heures ; on renouvelle l'alcool deux fois, à six heures d'intervalle, et, après avoir réuni les liquides alcooliques clairs, filtrés au besoin sur un petit filtre qu'on lave à l'alcool, on met le vase qui les contient sous une cloche où l'on puisse faire le vide, à côté d'une masse de chaux vive quatre fois aussi grande qu'il est nécessaire pour absorber l'eau de la betterave et de l'alcool. Par exemple :

(1) *Journal de pharmacie*, [3], XIII, 263.
(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, XIV, 691.
(3) *Composition de la canne à sucre*, 1840, p. 13.

100 grammes de betterave (en tranches) renferment à peu près 85 grammes d'eau.

Il est bon de les traiter par 1500 c.c. d'alcool qui contiennent 135 grammes d'eau.

Pour absorber la totalité de cette eau, 220 grammes, il faut au moins 685 grammes de chaux; on en prend quatre fois ce poids ou 2740 grammes.

Dans le vide, la vapeur de l'alcool est promptement formée; elle enveloppe de toutes parts la chaux vive, qui en absorbe la partie aqueuse, et rend l'alcool de plus en plus pur. En deux ou trois jours, la diffusion des vapeurs a porté toute l'eau dans la chaux, et il ne reste que de l'alcool anhydre. Cet alcool ne dissout plus trace de sucre, et, par conséquent, celui de la betterave, dissous d'abord par l'alcool à 10 centièmes d'eau, s'est peu à peu séparé en cristaux qui peuvent avoir 15 millimètres de côté. On le recueille, on le fait sécher à l'air sur un couvercle de bain-marie, ou dans une étuve à 110 degrés, et on prend le poids.

Voici des résultats que j'ai obtenus de cette manière :

	Poids des tranches.	Sucre pour 100.
Betterave blanche à collet rose du poids de.	421	10.62
— — rose.....	508	11.30
— — rose.....	484	11.46
— — vert.....	619	11.82
— — vert.....	535	13.10

Cette méthode est la seule qui ne laisse aucun doute sur le quantum du sucre *cristallisé* contenu dans une plante saccharifère; elle doit toujours être employée comme base fondamentale de l'industrie relative à une matière première nouvelle.

On doit pourtant se garder de l'inconvénient inhérent à la méthode, la solubilité de quelques sels dans l'alcool. La betterave, par exemple, contient presque toujours de l'azotate de potasse, et les cristaux de sucre peuvent être souillés d'une certaine quantité de ce corps. Leur poids est alors un maximum dont il est assez facile de déduire l'azotate.

398. 5° *Mesure par la fermentation.*— Ce moyen peut donner une exactitude suffisante dans la plupart des cas. Il exige un peu de temps; mais il n'occupe l'opérateur que pendant une petite partie de ce temps, et il *n'exige plus* l'habitude des manipulations, grâce à l'emploi du Gazhydromètre (§ 439).

On pèse 10 grammes de sucre, on les fait dissoudre avec 60 gr. d'eau contenus dans le flacon F du Gazhydromètre, et après avoir ajouté 1 gramme de bonne levûre, on ferme le flacon, on relève le cylindre à la position horizontale, etc., et l'éprouvette est mise en place au-dessous du bec E.

Il faut entretenir le flacon dans une étuve à + 30 degrés, du genre de celle décrite pour les vins, et garder le Gazhydromètre dans une salle où la température reste voisine de + 15 degrés. Le volume d'eau écoulé par suite du dégagement de l'acide carbonique, mesure cet acide; à la vérité, le calcul ne serait pas tout à fait exact en considérant l'*humidité* du gaz comme à l'ordinaire : cette fois la vapeur d'eau est mêlée de vapeur d'alcool dont la tension est un peu plus forte. J'ai trouvé bien près de 18 millimètres à + 15 degrés pour le gaz dégagé d'un liquide composé comme celui qui nous occupe. D'après cette force élastique maximum, 1 c. c. de gaz *humide* représente à bien peu près 3.96 milligrammes de sucre fermentescible, $C^{12}H^{12}O^{12}$, soit, 3.762 de sucre.

On peut se contenter de multiplier le nombre des centimètres cubes de gaz

1° Par 4.00 (au lieu de 3.96) pour obtenir le $C^{12}H^{12}O^{12}$ en milligr.
2° Par 3.75 (— 3.762) -- $C^{12}H^{11}O^{11}$ —

L'analyse par fermentation peut durer trois jours, même pour la manne (1).

399. Dubrunfaut a cru reconnaître une fermentation élective pour le sucre inverti. Suivant lui, la rotation primitive de la liqueur sucrée n'éprouverait aucun changement jusqu'à ce que les 3/5 environ du sucre aient été changés en alcool. Mais le travail dans lequel on peut lire cette assertion est, de tous les travaux de ce

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], XIV, 281.

chimiste, celui qui brille le plus par la hardiesse des hypothèses et la faiblesse des preuves (1).

L'assertion de Dubrunfaut sur la fermentation élective a été contredite par Soubeiran (2). Ce chimiste essayait la liqueur aux époques successives, en faisant réduire et examinant le liquide au saccharimètre Biot, dans un tube de 299.1 millimètres. A + 21 degrés, il trouva :

Durée de la fermentation.	Degré du saccharimètre.	Densité du liquide.	Matière sucrée en centièmes.
0 heure.	18	15°	35.1
12	19	13	34
24	20.5	11	33
46	22	10	29
71	23	8	25.1
116	25	7.1	21.3
164	22	6.5	18.3
212	19	6.3	13.5
332	10	5	11.5
432	»	»	»

Ainsi, « l'état de déviation de la liqueur n'est pas resté longtemps fixe : l'accroissement vers la gauche s'est montré de suite ».

Plusieurs chimistes ont confirmé les observations de Soubeiran. J'ai fait sur cette fermentation de nombreuses études; voici l'une de mes expériences :

	Rotation.	Gaz CO^2 produit
29 novembre, 9 h. 15 min.....	18	0 litres.
— 10 h.....	20	4 —
— 10 h. 45 min.....	21	8 —
— 11 h. 45 min.....	23	12 —
— 1 h.....	22	16 —
— 2 h.....	17	20 —
— 3 h. 45 min.....	15	24 —
— 5 h. 45 min.....	13	26 —
1er décembre, 10 h. du matin.....	12	26 —

Il n'y a rien d'électif.

400. 6° *Par la chaux tenue en dissolution.* — La détermination

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXI, 169.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XVI, 259.

est assez complexe. Dans les betteraves de maturité parfaite chaulées presque au moment de l'arrachage, on peut considérer la chaux dissoute comme unie seulement au sucre. L'acide carbonique l'enlève tout entière, et si, après son action, l'acide oxalique trouve un peu de chaux soluble, ce peu est ordinairement négligeable (le bicarbonate a été, bien entendu, décomposé par le vide, etc.). Mais, dans les jus anciens, une quantité notable de chaux se trouve en dissolution par suite de l'action réciproque de cet alcali et de plusieurs matières organiques, surtout de matières azotées (2e vol.). Il faut donc mesurer la chaux que l'acide carbonique précipite, ce qui exige deux opérations si l'on veut connaître en même temps celle qu'il ne précipite pas. La première opération peut être faite par un essai alcalimétrique, la seconde par un dosage à l'oxalate après carbonatation, évaporation de l'excès d'acide carbonique, etc. J'ai employé cette méthode autrefois. Je vais donner les résultats qu'elle m'a fournis en 1853 et 1854, puis en 1862. Les numéros correspondent à ceux du tableau précédent. Aujourd'hui ces déterminations, assez difficiles à cause de la couleur des jus, peuvent être facilitées grandement par l'emploi du Gazhydromètre (§ 450). On traite 100 c. c. de jus par l'acide carbonique en excès, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, et on filtre. Un ou deux lavages à l'eau tiède peuvent être faits rapidement, et en introduisant le carbonate de chaux avec son filtre dans le flacon de l'instrument, on mesure en deux minutes le poids de ce carbonate, d'après le volume de gaz dégagé.

		CaO SOLUBLE					
		séparable par CO^2.			séparable par C^2O^3.		
NUMÉROS des jus.	CaO p. 100.	1853	1854	1862	1853	1854	1862
1	5	2.78	2.77	2.77	0.047	0.092	0.186
2	5	2.83	2.81	2.82	0.031	»	0.164
3	5	2.79	2.77	2.78	0.026	»	0.193
5	3	2.77	2.77	2.77	0.034	»	0.187
9	3	2.54	2.53	2.56	0.044	»	0.132
10	3	2.64	2.64	2.65	0.028	»	0.203
		1866	1869	1874	1866	1869	1874
12	5	2.81	2.80	2.80	0.033	»	0.305
14	3	2.63	2.62	»	»	»	»

Ces faits m'ont paru suffisants pour exprimer, en 1855, la conviction de l'inaltérabilité des jus chaulés; pour affirmer de nouveau cette conviction en 1862, et depuis. Les jus peuvent être *préservés* pendant neuf ans de toute altération bien notable par la chaux seule, et il suffit de remplir une condition, c'est d'employer de la chaux véritable, bien alcaline, et la plus *vive* possible, au moins à la dose de 3 pour 100.

401. Il est rare d'avoir à doser le sucre pur : on a presque toujours à analyser un mélange de sucre et de glucose (sucre inverti considéré comme tel). Peligot a proposé de doser les deux sucres par l'action des alcalis, et surtout de la chaux. On pèse 10 grammes du sucre brut à essayer : on les fait dissoudre dans 75 grammes d'eau, et l'on ajoute peu à peu 10 grammes de chaux éteinte, tamisée; on broie pendant huit à dix minutes, puis on jette sur un filtre, où l'on repasse une fois la liqueur filtrée. Il faut alors prendre 10 c. c. de cette liqueur, y ajouter quelques gouttes de tournesol bleu, puis titrer par l'acide sulfurique à 21 grammes par litre, équivalent de la chaux dissoute par 50 grammes de sucre? La quantité d'acide donne la quantité de chaux; d'après laquelle on évalue le sucre, en admettant la formule $(C^{12}H^{11}O^{11})^2(CaO)^3$ de Soubeiran (1).

Ce procédé n'est pas exact à 5 et quelquefois 10 pour 100.

402. L'analyse d'un mélange de sucre et glucose peut être faite avec l'azotate d'argent. On fait dissoudre le sucre à analyser dans trois ou quatre fois son poids d'eau : on ajoute un peu d'azotate et on fait chauffer. Le glucose est immédiatement réduit.

C'est par ce moyen que j'ai montré l'erreur d'un chimiste trop convaincu de l'existence de quantités notables de glucose dans les sucres raffinés (2).

403. Un réactif dont les effets sur le sucre et le glucose sont bien difficiles à comprendre, c'est le bichlorure de carbone, C^2Cl^4. Nicklès a trouvé l'action de ce corps sur le sucre assez grande pour le noircir,

(1) *Comptes rendus*, XXII, 936.
(2) *Journal des fabricants de sucre*, 12 mai 1870.

et sur le glucose elle est nulle. Pour essayer une explication, il suppose la formation d'un peu d'acide chlorhydrique avec le sucre; mais cette formation devrait avoir lieu avec le glucose. L'action tient sans doute à la vraie nature du sucre qui nous est encore inconnue et dont nous aurons peut-être un aperçu très-utile après l'étude de cette action qui mérite d'être approfondie. L'acide glucotartrique est décomposé, noirci comme le sucre. Ses éléments séparés, glucose, acide tartrique, n'éprouvent rien (1).

404. Le dosage du glucose seul (ou du sucre inverti considéré comme ayant la même action) a été tenté par bien des moyens. Je crois devoir les citer presque tous :

Le sucre inverti peut être recherché, et mesuré, par l'action des alcalis. Divers chimistes ont employé cette méthode. Chevallier conseillait :

Eau.....	200 grammes.
Potasse (alcool).....	5 —

10 grammes de sucre bouillis avec 20 c. c. de ce liquide, restent incolores, si le sucre est pur; ils prennent une couleur brune si le sucre est tant soit peu inverti. Malheureusement d'autres matières peuvent donner la couleur brune. (Maumené.)

Dans la recherche du glucose dans l'urine par les alcalis, il est nécessaire d'éviter les tubes de cristal qui peuvent donner du sulfure de plomb, par le soufre des matières albuminoïdes quand l'urine en contient (Owen Rees) (2).

405. On a essayé de doser le glucose des urines par le carbonate de potasse. La couleur développée avec du glucose pur est « dans un rapport rigoureux avec la proportion de sucre » en toute circonstance, rapport du glucose au carbonate, durée de l'ébullition, etc. On chauffe un volume d'urine avec volume égal de solution concentrée de carbonate, 25 grammes dans 36 d'eau; quatre minutes

(1) *Journ. de pharm.* [4], III, 119.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XIV, 366.

d'ébullition suffisent pour épuiser tout l'effet. Un appareil spécial est nécessaire. Cet appareil est composé de : 1° un tube étalon rempli d'un liquide teinté comme par 23 milligrammes de glucose, $C^{12}H^{14}O^{14}$, dissous dans 30 grammes d'eau ; 2° d'un tube de même calibre pour les essais ; 3° d'un compte-gouttes.

On commence par évaluer approximativement la teneur en glucose et juger si l'urine doit être étendue d'eau. Alors on mesure 2 grammes d'urine, et on ajoute volume égal de la solution de carbonate, en lavant avec 6 grammes d'eau ; on fait bouillir cinq minutes. Si la teinte est plus foncée que celle de l'étalon, on ajoute de l'eau par volumes connus, puis on verse dans le tube d'essai. On déduit facilement le quantum de glucose (1).

406. Mentionnons encore le tartrate de $Fe^2O^3.NaO$. Un chimiste allemand a proposé ce réactif ; il le prépare avec deux liqueurs :

Dans la première :	Acide tartrique.....	60 gr.
—	Carbonate de soude cristallisé.	120
—	Eau distillée.....	250
Dans la seconde :	Carbonate de soude.....	120
—	Eau distillée.....	250

Il mélange et ajoute 5 à 6 grammes de perchlorure de fer cristallisé ; on fait bouillir pendant quelques minutes : après filtration, la liqueur, d'un beau jaune, est prête pour l'usage ; elle est très-stable. Voici comment elle révèle le glucose :

On fait bouillir 2 ou 3 c. c. dans un tube, et aussitôt l'addition de 1 milligramme de glucose, la nuance passe au brun. Quand elle n'augmente plus (il suffit de quelques instants), on laisse refroidir, et il se produit un dépôt volumineux contenant du protoxyde de fer.

L'auteur n'en dit pas davantage (2) : mesure-t-il le protoxyde, etc. ?

Maly a conseillé, pour le dosage par la liqueur de tartrate CuO.KO, la précaution de laisser l'urine, pendant une heure, en mélange avec

(1) *Journ. de pharm.* [3], XXXIII, 281.
(2) *Journ. für praktische Chemie*, LXXIII, 71

du noir, pour enlever l'acide oxalurique, les matières colorantes, etc., doués d'une action réductrice; et, si le résultat demeure négatif, parce que le protoxyde, vraiment réduit, serait tenu en dissolution, de le précipiter par l'oxyde de zinc (1).

407. On a conseillé récemment l'emploi du HgCl pour doser le glucose; mais Schiff a déclaré que cette action n'est nullement susceptible d'une application rigoureuse (2). J'ai trouvé l'action nulle (dans les conditions indiquées) avec des produits purs. Voici mes expériences :

0gr.452 sucre inverti très-pur, sirupeux et 10 c. c. solution saturée de HgCl ne donnent absolument rien. Une addition de 4 à 5 milligrammes glucose très-pur (sucre inverti, brique et alcool) n'a rien produit.

Un grain de raisin sec a été broyé dans de l'eau distillée : le liquide un peu trouble mêlé de HgCl n'a rien donné, même à l'ébullition.

408. Un autre réactif du glucose (diabétique) a été recommandé en 1857. A un volume d'urine, on ajoute un volume égal de carbonate de soude au quart et quelques milligrammes de sous-azotate de bismuth; on fait bouillir. Le sel noircit pour peu que l'urine contienne du glucose; il reste blanc dans le cas contraire. Ce moyen n'a rien d'avantageux (3).

Ce réactif a été rendu beaucoup plus impressionnable par l'emploi de l'acide tartrique; on précipite de l'azotate de bismuth par un excès de potasse : dans le liquide tiède, on ajoute de l'acide tartrique jusqu'à dissolution. Quelques gouttes versées dans une urine diabétique bouillante produisent un dépôt de bismuth métallique noir (Franqui et de Vyvere) (4).

Il faut éviter l'albumine.

409. Le plomb donne une réaction très-délicate : on ajoute au

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 182 et 507.
(2) *Bull. de la Soc. chim.*, XXII, 222.
(3) *Journ. de pharm.* [3], XXXII, 159.
(4) *Journ. de pharm.* [4], III, 474.

glucose mêlé d'un peu d'acétate de plomb une goutte d'ammoniaque : le précipité blanc ne tarde pas à devenir rouge, surtout en chauffant. Le sucre ne donne absolument rien, et même en grande proportion, il ne nuit pas à la recherche du glucose (1).

410. Luton (de Reims) a proposé de doser le glucose par l'acide chromique, et la nuance verte produite ; l'urine normale donnant une teinte noirâtre. La délicatesse du procédé ne paraît pas égale à celle du dosage par le tartrate CuO.KO. Le réactif permet de juger immédiatement à froid si l'urine contient du glucose. Il développe une couleur brune dont l'urine normale n'offre jamais d'exemple. Cette couleur est malheureusement produite par tous les corps sucrés, $C^{m}(HO)^{r}$. L'auteur emploie 1 de bichromate et 4 d'acide sulfurique, à moitié d'eau. Du sulfate de potasse se dépose. On emploie le liquide clair (2).

411. L'acide picrique peut servir de réactif au glucose. D'après Braun, il suffit de porter à + 90 degrés le liquide soumis à l'analyse, et d'y faire tomber quelques gouttes d'une solution d'acide au 1/250 ; une coloration rouge plus ou moins foncée, due à la transformation en acide picramique se produit aussitôt. Les urines diabétiques sont facilement caractérisées par ce moyen (3).

412. On a essayé de découvrir le glucose par la réduction de l'indigo en présence d'un peu d'alcali. Après avoir mis dans le liqnide un peu de sulfate d'indigo, préalablement sursaturé par le carbonate de soude, ou potasse, on de chauffe à l'ébullition. La couleur est détruite si le liquide renferme du glucose. Le sucre ne produit rien : ce peut être un moyen de les analyser. L'action avec le glucose a lieu sans chauffer, après un peu de temps (4).

Ce moyen n'est pas rigoureux.

413. Pettenkofer a proposé comme réactif du glucose l'acide sulfurique mêlé de bile. Ce mélange, chauffé sans dépasser + 50 de-

(1) *Journ. de pharm.* [3], XL, 317.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XXXIII, 354.
(3) *Journ. de pharm.* [4], III, 474.
(4) *Journ. de pharm.* [3], XXXVIII, 179.

grés, prendrait une couleur pourpre magnifique. Mais, d'une part, cette action peut être produite par d'autres matières, la corne, l'élaïne, etc., et de l'autre on n'obtient pas toujours cette coloration : la couleur verte subsiste. Enfin les substances hydrocarbonées, fécules, celluloses, donnent la coloration rouge, avec les mêmes irrégularités. EM. (1).

414. On a proposé l'acide sulfoglucique comme caractère analytique d'un mélange de sucre ou sirop de sucre avec le sirop de fécule. On fait sécher le sirop et on ajoute par gouttes de l'acide sulfurique concentré, en ayant soin de refroidir. Après une demi-heure, on délaye dans 20 parties d'eau; on filtre, et on ajoute du carbonate de baryte à saturation. Une nouvelle filtration donne la liqueur avec du sulfoglucate de baryte s'il y avait sirop de fécule. Ce moyen suppose l'inaltérabilité du sucre, qui est une chimère.

Le même auteur, toujours dans la même pensée, proposait l'action du bichromate de potasse à l'ébullition. Cette action s'établit et continue d'elle-même. La liqueur devient verte par la formation d'un acide organique combiné avec l'oxyde de chrome (acide hexénique, EM.). Le sirop de fécule ne donne rien, et la couleur verte ne se produit pas. On juge la proportion du dernier par l'affaiblissement de la nuance verte. C'est incertain (2).

415. Un moyen de recherche des petites quantités de sucre a été indiqué récemment. La glycérine pure, bouillie avec du molybdate d'ammoniaque et quelques gouttes d'eau, ne produit pas de réduction; mais une trace de sucre (ou de dextrine) développe une couleur bleue très-nette. Le maximum d'intensité s'obtient avec la glycérine étendue de 15 à 30 fois son poids d'eau (3).

416. La recherche du glucose de fécule dans le miel est très-difficile. Préparé par l'acide sulfurique (4), il conserve du sulfate de chaux, facile à isoler par l'alcool ou par la baryte, et qui est un

(1) *Journ. de pharm.* [3], XVII, 145.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XIII, 28.
(3) *Journ. de pharm.* [3], XVIII, 227.
(4) *Journ. de pharm.* 3] XIII, 263.

indice, mais non pas une preuve. Il peut se trouver de ce sulfate accidentellement dans le miel. Il suffit de passer le miel dans un filtre de papier pour enlever les sels calcaires de ce papier, et les trouver ainsi dans des miels par eux-mêmes exempts de ces corps (Guibourt). Il n'en existe ni dans le narbonne, ni dans le gâtinais, le bayonne, le bretagne. Préparé avec la diastase, il est presque impossible de le découvrir (1).

417. Un mélange de sucre et de dextrine peut être analysé en faisant l'inversion ; la dextrine résiste assez bien à l'action de l'acide étendu pour permettre le dosage du sucre inverti par la liqueur de tartrate cuivre et potasse (Musculus) (2).

Je dois faire observer que l'inversion doit être produite avec de grandes précautions. Le moyen est peu sûr.

L'analyse d'un mélange de glucose et dextrine (glucose de malt, fécule traitée par l'acide sulfurique, etc.), peut être faite nettement en faisant bouillir pendant deux ou trois minutes avec de l'acétate de cuivre additionné d'acide acétique ; le glucose est réduit, et la dextrine résiste (3).

418. Lorsque le glucose abonde en un liquide, l'urine diabétique, par exemple, on peut en étudier les variations par le changement de densité, après fermentation. Le docteur Roberts ayant vu le liquide tomber ainsi de 1050 — 1030 à 1009 — 1002, ou même moins de 1000, a étudié les effets de la fermentation et trouvé la règle suivante : 1 millième de diminution dans la densité représente 0.23 ou 0gr.00023 de glucose. Ce procédé est loin de la précision donnée par le saccharimètre, et il exige beaucoup de temps et de soins (4).

Il vaut mieux mesurer le gaz (§ 398).

419. Enfin les urines diabétiques peuvent être analysées dans le saccharimètre, bien plus sûr, en pareil cas, que les moyens chi-

(1) *Journ. de pharm.* [3], XIII, 263.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], LX, 203.
(3) *Journ. de pharm.* [4], XVIII, 248.
(4) *Journ. de pharm.* [3], XXXIX, 337.

miques; car la liqueur Trommer ne peut être employée; les urines renfermant d'autres corps dont l'action est aussi forte. Bien plus sûr aussi que certains moyens physiques, l'évaluation de la densité, par exemple; car le maximum paraît être 1038, le minimum 1017, sans rapport avec la proportion du sucre dissous (1).

On a donné au saccharimètre une disposition spéciale pour ces analyses, et on a nommé *diabétomètre* l'instrument ainsi modifié (2).

Le pouvoir du glucose est 73/100 de celui du sucre : il faut donc 22gr3.97, ou, en simplifiant, 22gr.4 pour donner 100 degrés. En d'autres termes, chaque degré représente 0gr.224 de glucose.

420. Tous les procédés qui viennent d'être cités reposent sur la pensée très-inexacte de l'identité d'action du glucose et du sucre inverti; mais ce dernier renfermant, comme on l'a vu, du sucre neutre (sucre normal réduit à zéro de pouvoir rotatoire avant l'inversion) et de l'inactose ou mélange de deux sucres : l'un simple, du genre glucose, réducteur de la liqueur tartro-alcaline de cuivre, mais inactif sur la lumière polarisée; l'autre double, c'est-à-dire formé de glucose et de chylariose en proportions telles, parfois, qu'il est inactif sur la lumière, mais encore capable de réduire le cuivre, il est facile de comprendre à quelles erreurs on s'expose en dosant le sucre complexe par la liqueur de cuivre ou par la lumière polarisée. Tout ce qui a été fait jusqu'à présent, en général, est de la plus complète inexactitude.

On a signalé dans le malt un glucose dont le pouvoir rotatoire serait triple de celui du glucose normal. Mais le fait est douteux (3).

Burresi aurait trouvé dans une urine « *une matière* » optiquement neutre, mais réduisant la liqueur T.CuO.KO quatre fois plus que le glucose (4).

La présence des *parties du sucre inverti réductrices du cuivre*

(1) *Séméiotique des urines* par Becquerel, 140 à 148.
(2) *Journ. de pharm.* [3], XXIX, 371 et XXX, 277.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXI, 178.
(4) *Bulletins de la Société chimique*, XVIII, 36.

et inactives sur la lumière polarisée vient d'être établie, *à peu près*, dans les sucres commerciaux par A. Girard et Laborde (1).

Après avoir dosé le sucre normal par le saccharimètre, ces chimistes, admettant l'existence d'un sucre réducteur unique, ont mesuré ce sucre par la liqueur de cuivre, et, faisant ensuite l'inversion par les acides, ils ont mesuré de nouveau le pouvoir réducteur; puis ils ont attribué la différence au sucre normal. Les chiffres obtenus pour cette différence concordaient à peu près avec ceux du saccharimètre. Voici les extrêmes :

			Sucre normal.	
		Sucre réducteur	Par le cuivre.	Par le saccharimètre
Mélasse de raffinerie.	Acher.....	8.08	43.00	43.00
—	Lasnier...	43.69	30.49	28.50

La coïncidence du premier résultat est fortuite. La différence du second est due à l'ignorance d'un moyen de séparation des produits complexes. Le sucre optiquement neutre et chimiquement neutre ou inactif sur le cuivre est dosé comme sucre normal.

J'ai signalé de mon côté l'existence de ce dernier sucre dans un échantillon commercial qui en contenait près de 11 pour 100 (10.93). Ce sucre absolument inactif sur la liqueur de cuivre, même celle de Becquerel (§ 396) et neutre optiquement, se présente fréquemment dans les sucres commerciaux ; il existait dans ceux de Girard et Laborde qui ne l'ont pas reconnu.

421. Détermination de la quantité d'eau contenue dans une betterave, une canne, etc. — La première condition, c'est de bien connaître le poids initial *réel* de la betterave (de la canne, etc.), c'est-à-dire le poids au sortir de terre ou au moment de l'arrachage. Il faut envelopper immédiatement la betterave dans un linge humide et l'emporter pour la laver avec soin et l'essuyer. On en prend ensuite le poids sans attendre, pour éviter toute évaporation (2e volume).

On coupe alors des tranches de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, les unes près du collet, les autres vers le milieu, d'autres enfin à l'ex-

(1) *Comptes rendus*, LXXII, 214.

trémité inférieure. On les reçoit dans un vase fermé (un bocal à large ouverture muni de son bouchon, une capsule couverte avec une lame de verre ou tout autre dispositif analogue), on pèse le vase avec les tranches, et de ce poids on retranche celui du vase pris à l'avance, ce qui donne le poids des tranches exactement. On les fait alors sécher dans une étuve jusqu'à ce que leur poids cesse de diminuer; on prend ce poids, qui est celui de la matière solide sèche : la différence du poids des tranches humides et de ce dernier poids donne celui de l'eau qui s'est évaporée.

Voici des résultats obtenus par cette méthode :

	Poids de la betterave	Poids des tranches humides.	Poids des tranches sèches.	Eau pour 100.
Betterave blanche à collet rose..	1428 gr.	63.4	11.4	83.02
— rose..	1276	68.1	10.8	84.14
— rose..	939	58.7	10.0	82.96
— vert..	1085	70.6	10.3	85.41
— vert..	3212	124.3	12.4	90.03
— vert..	1608	87.8	12.3	86.00
— vert..	1133	69.7	9.8	85.94

Icery donne, pour la canne (1) :

Canne (moyenne de toutes espèces)	81.00
— Diard (moyenne de deux individus)	70.05
— Guinghan (moyenne de trois individus)	69.40
— Pinang (moyenne de deux individus)	68.40
— Bellonguet (moyenne de trois individus)	71.60
— Bambou (moyenne de deux individus)	68.20

Icery s'est-il mis à l'abri de l'évaporation depuis le moment de la cueillette? il ne le dit pas.

A cette étude, se rattache étroitement celle de la quantité d'eau, dans un jus de canne ou de betterave. L'expérience est bien simple : on fait tomber dans une capsule de porcelaine A (fig. 52) un volume de jus mesuré soigneusement avec une pipette graduée. On place la capsule sur un disque de cuivre annulaire M posé comme un couvercle sur le bain d'eau bouillante C. La vapeur s'échappe par le petit tube M auquel on adapte, au moyen d'un

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 379 et 381

bout de tube de caoutchouc, un tube de verre plus ou moins long pour conduire cette vapeur au dehors, ou dans un condenseur. Le bain est entretenu bouillant par le feu de gaz du fourneau F, une très-petite flamme suffit quand l'eau est bouillante.

Peu à peu le jus se concentre et se dessèche ; pour connaître la fin de l'essai, deux pesées successives de la capsule à trente minutes d'intervalle en donnent le sûr moyen. Si le poids reste le même, le jus est *sec à* 100 degrés. (En réalité ce n'est pas rigoureusement à 100 degrés, surtout les jours où le baromètre est très-bas : mais l'usage a consacré cette expression.)

Fig. 52.

L'opération est très-longue : on l'abrége en ajoutant un poids connu d'un corps bon conducteur dans la masse solide (avant l'opération, dans le jus). La mine de platine en poudre grenue, ou même simplement de la limaille de fer, récente, sont convenables. On déduit le poids de celui du contenu de la capsule.

Exemple :

Capsule et résidu total	182gr.783
Capsule seule	125gr,036
Résidu et platine	57gr,747
Mine de platine	50gr,000
Résidu laissé par le jus	7gr,747

Si ce résidu provient de 50 c.c. de jus, 1 litre contient 154gr,940 de résidu, si le sucromètre a donné pour densité 1058, 1 litre de jus contient 1058 — 154,94 = 1003,06 d'eau.

422. Au lieu d'une dessiccation à chaud qui peut être accompagnée d'une altération plus ou moins forte, il est préférable d'agir à froid. On place les tranches de betteraves (ou autres) dans la capsule C (fig. 53), au-dessus d'un vase (dit *cristallisoir*) S, conte-

nant de l'acide sulfurique concentré. On recouvre le tout d'une cloche A dont les bords bien dressés et enduits de suif joignent

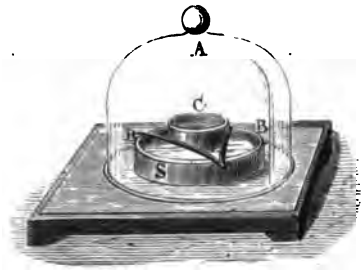

Fig. 53.

exactement le verre du plateau sur lequel tout repose. En quelques heures, ou quelques jours, la dessiccation complète est obtenue.

423. Au lieu d'acide on peut employer de la chaux vive et pour gagner du temps, faire le vide sous la cloche. Il me semble inutile de donner plus de détails sur ce sujet. On les trouve dans tous les Traités de chimie, où je prie mes lecteurs de les étudier.

L'absorption de l'eau par l'acide sulfurique est parfois gênante. En cas d'accident (1), l'acide devient très-dangereux. Je crois devoir signaler un moyen trop peu connu de remplacer l'acide par un corps peu coûteux et inoffensif, le *trap porphyriforme* bien pulvérisé. Leslie faisait quelquefois son expérience célèbre de la production de glace dans le vide en employant une capsule pleine de cette poudre au lieu d'acide. Il suffit de faire sécher la poudre dans une étuve pour lui donner sa puissance absorbante, et tous ceux qui ont fait l'expérience de Leslie savent combien cette puissance doit être grande (2).

424. Cette première analyse, intéressante en elle-même, a surtout de l'importance pour évaluer la proportion de jus que la plante peut fournir.

Théoriquement, la quantité de jus est la somme de l'eau et de

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 290.
(2) *Journ. de pharm.* [2], III, 280.

toutes les matières que cette eau peut dissoudre : sucre, sels, matières organiques, etc.

Pratiquement, la quantité de jus n'est qu'une partie du jus théorique. Cette partie est d'autant plus grande que la résistance du tissu cellulaire à la pression est moins forte. Au premier abord, il semble très-difficile d'obtenir du jus de betterave ou de canne. Mais l'étude microscopique conduit promptement à employer :

Pour la betterave, une déchirure aussi complète que possible des cellules.
Pour la canne, une pression directe du faisceau fibreux.

En d'autres termes, pour la betterave, le râpage; pour la canne, le laminage dans les moulins. (Voy. le 2e vol.)

425. La quantité d'eau que le sucre peut contenir a été l'objet d'une assertion singulière : Un chimiste a admis que cette eau, produisant une inversion partielle, changeait la sonorité du sucre au point de permettre une analyse. Ainsi l'on aurait, pour un disque du diamètre entier d'un pain, tenu à plat sur la main et frappé sur ses bords,

Centièmes de sucre inverti.	
0.041	son très-élevé.
0.11 à 0.20	son très-distinct.
0.22 à 0.24	son distinct.
0.25 à 0.29	son plus faible.
0.31	son mat.
0.32 à 0.33	son très-mat.
0.34 à 0.35	son tout à fait mat.
0.40	son nul.

Le lecteur me permettra de faire observer que je cite ces résultats, non pas comme un moyen d'analyse bien certain, mais pour le côté ingénieux de cette idée (1).

426. L'influence de l'humidité sur la valeur commerciale des sucres a été déterminée par Pereyra et Riffard (2), soient :

(1) *Journ. de pharm.* [3], XLIV, 167.
(2) *Journ. des fabr. de sucre*, 18 mars 1875.

				Après dessiccation.
S	le nombre des centièmes de		sucre.....	S′
I	—	—	sucre inverti.....	I′
C	—	—	cendres.....	C′
E	—	—	humidité.....	E′
O	—	—	mat. organique (par différence).	O′

le rendement *convenu*

$$R = S - 5(C + I)$$
$$R' = S' - 5(C' + I)$$

On a :

$$S\,\frac{100}{100-E} = S'\,\frac{100}{100-E'} \quad \text{d'où } S' = S\,\frac{100-E'}{100-E} = SK$$

$$I\,\frac{100}{100-E} = I'\,\frac{100}{100-E'} \quad \text{d'où } I' = I\,\frac{100-E'}{100-E} = IK, \text{ etc.}$$

Il suit de là : $R' = KR$

Quelle est la perte de poids x du sucre S devenant S′?

100 kilogr. de S deviennent $100-x$, qui contiennent $E-x$ d'eau,

On a donc :

$$100-x \;:\; E-x \;::\; 100 \;:\; E'$$

$$E' = \frac{100\,(E-x)}{100-x} \qquad x' = \frac{100(E-E')}{100-E'}$$

100 kilogrammes de S deviennent :

$$100 - \frac{100(E-E')}{100-E'} = 100\,\frac{100-E}{100-E'} = 100\,\frac{1}{K}$$

La question devient, de cette manière :

Quelle est la différence entre la valeur de 100 kilogr. de sucre contenant E et de $\frac{100}{K}$ contenant E′?

Il y a trois cas :

1° Rendement $<$ 92°, et restant $<$ après la perte x
2° Rendement $>$ 92,
3° Rendement $<$ 92, mais devenant $>$ après la perte x,

Soient :

P, le prix, au cours des 88°,
V, la valeur de 100 kilogrammes avec E,
V′, la valeur de $\frac{100}{K}$ kilogrammes avec E′.

La formule des transactions commerciales est :

$$V = P + 6 - (92 - R)\,1.50$$

$$V' = \frac{1}{K}\,(P + 6 - (92 - KR)\,1.50).$$

$$\text{De là} \quad V' - V = \frac{K-1}{K}\,(132 - P)$$

$$\text{On a} \quad V = P + 6 - 138 + R.150 = P - 132 + R.1.50$$

$$\left\{\begin{array}{l} VK = PK - 132\,K + KR.1.50 \\ V'K = P - 132 + KR.1.50 \\ (V' - V)\,K = P - PK + 132\,K - 132 = (132 - P)\,K - 1 \end{array}\right. \quad \text{E. M.}$$

Mais K est toujours > 1 et P est toujours < 132; donc $V' - V$ est toujours positif.

Le vendeur a intérêt à vendre son sucre plus sec, malgré la déperdition de poids.

D, droits pour 100 kilogr., V, valeur acquittée aux 100 kilogr.
— — V', — —

$$V'_1 - V_1 = \frac{K-1}{K}\,[132 - (P + D)]$$

Valeur positive tant que $P + D$ est < 132

et comme $D = 65.52$ tant que $P < \dfrac{65.52}{66.48}$

1er *cas.* — Les auteurs donnent le tableau suivant, en partant de $E = 3.50$, avec droits :

E'	K	V'—V	$V'_1 - V_1$
		f. c.	f. c.
3	1005	0.39	+ 0.058
2.5	1010	0.76	0.113
2	1016	1.22	0.182
1.5	1021	1.59	0.231
1	1026	1.96	0.291
0.5	1031	2.31	0.346

2e *cas.* — Au lieu de 1.50, on a 1.25, et

$$V' - V = \frac{K-1}{K}\,(109 - P) \qquad V'_1 - V_1 = \frac{K-1}{K}\,[109 - (P + D)]$$

Valeur négative $P + D > 109$.

3	0.28
2.5	0.53
2	0.85
1.5	1.11
1	1.36
0.5	1.62

C'est l'acheteur qui doit demander le plus sec possible.

3e *cas*. — Retombe dans le précédent. Mêmes conclusions.

Le vendeur a intérêt à vendre sec dans les deux premiers cas et dans le premier acquitté.

L'acheteur a intérêt à acheter humide dans les deux premiers cas et dans le premier acquitté.

L'acheteur a intérêt à acheter sec dans le deuxième acquitté.

Il y a lieu de disposer les magasins de la manière la plus convenable, et de tenir plus grand compte de l'eau dans les analyses.

DÉTERMINATION DU POIDS DES SELS

427. Jusqu'à présent on ne connaît aucun moyen simple de déterminer le poids des sels contenus dans une matière sucrée; cette détermination a pourtant une grande importance parce que les sels influent sur la saveur des sucres, et nuisent plus ou moins, en général, à la cristallisation.

Le moyen le plus employé consiste à calciner un poids connu de la matière sucrée jusqu'à la combustion entière des parties organiques et l'oxydation du résidu salin.

Il est clair que cette méthode est fort imparfaite; on s'en contente en admettant que dans les matières sucrées d'un même *genre*, les sels sont toujours les mêmes, ou à peu près, et en mêmes proportions. L'erreur d'évaluation est considérée comme proportionnelle et les résultats servent de base aux transactions.

Cependant une telle méthode est réellement fort imparfaite : les sels organiques sont dans des rapports variables avec les sels inorganiques, leur calcination les change en carbonates qui n'ont pas

les mêmes effets. Quelques sels peuvent être volatilisés comme les chlorures, ou détruits comme les azotates. La simple calcination donne donc des résultats très-différents de la vérité, d'une part à cause de la variabilité du rapport des sels, et de l'autre à cause de la disparition d'un certain nombre d'entre eux.

Toutefois j'indiquerai la marche suivie presque universellement.

428. *Calcination simple à l'air.*

On emploie pour cette opération le fourneau à moufle de la figure 54.

C'est un cylindre creux en terre réfractaire, dont l'axe est hori-

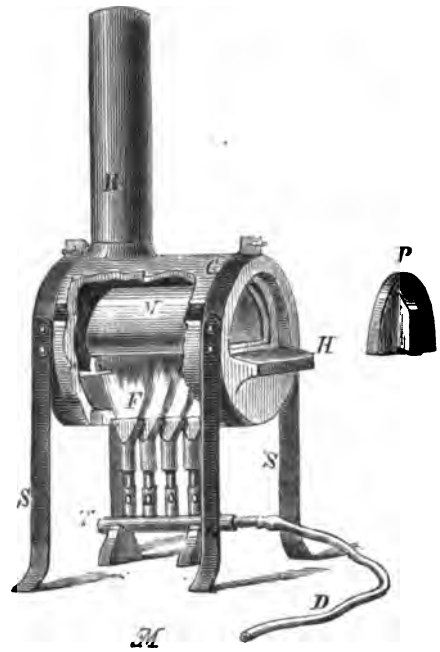

Fig. 54.

zontal HH. La base antérieure est percée d'un trou demi-circulaire pour laisser pénétrer, et soutenir d'un bout, la moufle M dont l'autre bout repose à l'intérieur, près de H', sur des dés en terre.

Une batterie de 4 ou 5 tubes Bunsen TF chauffe cette moufle par

le mélange de gaz et d'air ordinaire. On arrive aisément, avec un peu de pression du gaz, à une température cerise clair. Le sucre, pesé dans une capsule de platine, ou porcelaine, est introduit par degrés dans la moufle et peut être calciné en peu de temps.

Quand les cendres sont *blanches* on en prend le poids.

Dans ce procédé on perd les sels volatils ou une partie de ceux qui se décomposent. On ne saurait s'en tenir à cette erreur et le procédé n'est plus employé sans modification.

429. On améliore fortement la méthode en calcinant non plus à l'air, mais dans un tube fermé par des bouchons, traversés par les tubes convenables pour opérer dans l'oxygène au lieu d'air. TT' (fig. 55) est un tube de verre dur fermé par deux bouchons

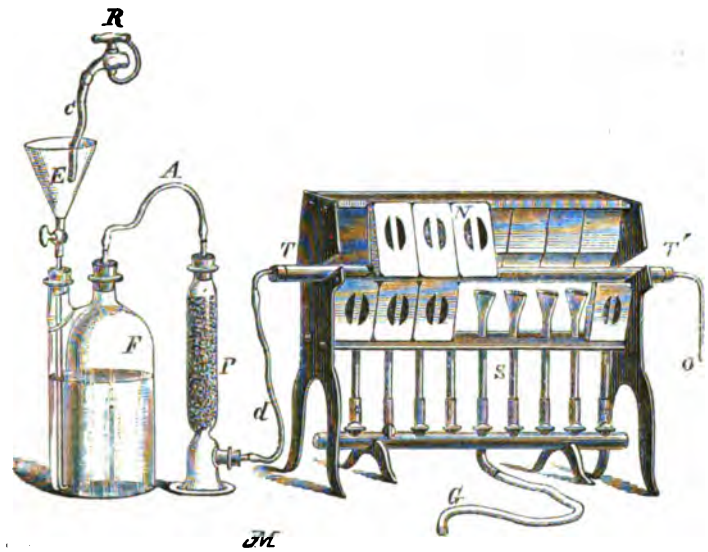

Fig. 55.

T et T'. Ce tube est chauffé dans un fourneau à plaques ou briques de terre mobiles. On modère la température en l'entourant d'une *gouttière* de clinquant, l'enveloppant aux trois quarts; le sucre analysé, calciné préalablement en masse charbonneuse dans une capsule de tôle bien nette (ou de platine) est introduit dans une

nacelle longue au milieu du tube; on ajuste l'appareil F P formé d'un gazomètre F rempli d'oxygène qu'on en fait sortir par le tube A au moyen de l'eau d'un réservoir R, versée par l'entonnoir E, à long tube E M, et qui se dessèche en traversant la pierre ponce P. On chauffe doucement; dès que l'oxygène permet de rallumer les allumettes presque éteintes au bout du tube O, la masse charbonneuse brûle avec une extrême facilité, elle devient blanche. Les chlorures se volatilisent, mais ils ne peuvent aller au delà de quelques centimètres sans être condensés en poussière blanche. (E. M.)

On ne perd ainsi que la partie organique et l'acide azotique des azotates. Les résultats sont donc plus exacts et plus comparables.

430. Pour éviter toute perte autre que celle des parties organiques, on a conseillé de traiter la matière sucrée par l'acide sulfurique. Les chlorures sont de cette manière changés en sulfates fixes; les azotates et tous les sels dont l'acide est volatil deviennent aussi des sulfates. On amène la masse saline par cette méthode à un état constant avec assez de facilité.

L'opération est simple; on humecte le sucre, par exemple, avec de l'acide concentré; on place la capsule dans la moufle de la figure 54; d'abord à l'entrée, jusqu'à ce que tout le boursouflement soit complet; puis au fond, pour faire brûler le carbone. On attend jusqu'à ce que la masse charbonneuse soit réduite en une cendre blanche, ou un peu rougeâtre, quelquefois demi-fondue, mais sans aucune parcelle noire. Il convient d'opérer sur 5 grammes de sucre pesés au milligramme; et de faire la calcination première en deux fois, à cause du boursouflement.

Soit R le poids du résidu : il est clair que $R \times 20 =$ cendres dans 100 de sucre. Ainsi $R = 0^{gr},168$. Le sucre analysé fournit donc 3.36 pour 100.

431. La combustion des sucres, sirops ou mélasses, est facilitée à un très-haut degré par l'inversion préalable. Rien de plus difficile que de brûler un sucre candi, par exemple : le charbon est d'une incinération pénible et longue. Prend-on la précaution de l'invertir par 1 ou 2 millièmes d'acide sulfurique en deux minutes d'ébullition,

ce simple changement donne un sirop d'une incinération facile et prompte. L'effet est si prononcé que je dois attirer sur ce point l'attention, non-seulement de l'analyste, mais celle du philosophe. A mes yeux, il y a là une preuve des plus claires du dédoublement ou détriplement du sucre par l'inversion; $C^{24}H^{22}O^{22}$ laisse un charbon condensé, du charbon de sucre (C^{24}) après l'inversion, il est réduit au moins en C^{12}, sinon en C^{6}, et laisse un charbon incomparablement plus combustible.

Pour l'analyse, on peut éviter la masse d'eau, l'évaporation, etc., en traitant 100 grammes de sucre par 1 ou 2 c. c. d'acide sulfurique normal et 30 à 35 c. c. d'eau dans la capsule de platine même où doit être opérée la combustion. Il est facile de faire évaporer cette petite quantité d'eau sans perte, et la calcination ne présente aucune difficulté sérieuse.

Même pour les sirops ou mélasses, cette précaution est bonne à prendre, que l'on veuille ou non faire la calcination sulfurique. Dans ce dernier cas, on ajoute l'acide nécessaire après l'inversion, dix minutes après le commencement du chauffage.

432. La détermination du poids des *cendres* laissées par un poids déterminé de sucre doit donc être faite en commençant par invertir ce corps d'une manière complète : on vient de voir l'avantage de cette inversion. Le sucre normal est d'une combustion difficile : on le carbonise d'abord aisément; mais une fois carbonisé, l'oxydation en est très-rebelle : une température élevée, un flux d'air abondant, ne suffisent pas sans beaucoup de temps. Le charbon de sucre est plus difficile à brûler que le diamant. Chose singulière, le sucre inverti, dont la composition paraît différer si peu de celle du sucre normal, présente sous ce rapport une différence on ne peut plus digne d'attention. Après avoir dissout le sucre normal dans trois fois son poids d'eau, on ajoute 1/500 d'acide sulfurique, et on fait bouillir pendant deux minutes : l'inversion est complète. Le liquide ainsi obtenu, purifié, ou non, par un peu de carbonate de baryte, puis filtré, peut être évaporé au bain d'eau, ou à feu nu; carbonisé ensuite, il brûle avec une facilité extraordinaire bien avant le rouge

visible. Un ou plusieurs points s'enflamment, et la combustion se propage en rappelant celle de l'amadou. Il n'est besoin ni de mouffle, ni d'oxygène pur. A l'air, dans une capsule de fer battu, son incinération est très-prompte.

Pour une analyse quantitative, il convient d'opérer en deux temps. On carbonise d'abord dans la capsule ; on introduit ensuite le charbon dans un tube de verre de Bohême ou de verre vert, effilé : un courant d'air amené dans ce tube, soumis à la température convenable, donne promptement l'incinération complète, sans fusion ni déformation du verre.

Il est possible d'obtenir ainsi les cendres du sucre *vraies :* l'emploi de l'acide sulfurique et la formation de sulfates n'a plus aucun avantage : il est bon, je pourrais dire nécessaire, d'y renoncer et d'éviter les erreurs de comparaison, plus ou moins fortes, mais inévitables, de cette méthode.

433. Reprenons l'exemple du § 419, celui d'un sucre donnant 3.36 pour 100 de cendres ; ce sucre *fournit* 3.36 de cendres sulfatées; mais à combien de *sels vrais* ces cendres correspondent-elles ? Les études comparatives ont conduit à admettre que les cendres sulfatées ont un poids supérieur à celui des sels vrais, et pour ramener ce poids supérieur au poids réel on a donné le coefficient 0.9. Plus tard ce coefficient a été réduit à 0.86 et même à 0.8 (1).

Nous aurions ainsi $3.36 \times 0.86 = 2.8896$ et $\times 0.8 = 2.688$.

Un inconvénient grave de l'estimation des sucres d'après la quantité des cendres a été signalé en 1868 (2). « Des quantités assez importantes de substances insolubles, suspendues dans la mélasse, s'en précipitent avec les cristaux de sucre, et se trouvent dans les cendres sans cependant avoir d'influence sur le rendement. »

Un sucre titrant 91 pour 100 au saccharimètre, a donné, sur 5 grammes, 0.157 cendres sulfatées ou 3.14 pour 100 cendres, qui $\times 0.9 = 2.83$. Avec le coefficient 5, ce chiffre correspond à

(1) *Journal des fabricants de sucre,* 15 octobre 1874 et 7 janvier 1875.
(2) *Journ. für praktische Chemie,* CIII, 1.

14.5 pour 100 sucre à déduire. Mais en reprenant les cendres par l'eau à trois reprises dans la capsule, et faisant sécher le résidu, on ne trouve plus que 0.117 cendres (au lieu de 0.157), ce qui conduit à 10.55 sucre à déduire.

Tous les vendeurs ont donc, d'après Taussig, intérêt à exiger la recherche de la matière insoluble.

Il serait beaucoup meilleur d'enlever cette matière insoluble en faisant dissoudre les 5 grammes dans 15 d'eau, filtrant, évaporant avec un peu d'acide, etc. (§ 431).

434. L'importance de la mesure des sels est fondée, comme nous l'avons dit, sur le rôle qu'on leur attribue dans la cristallisation : mais ce rôle est, encore aujourd'hui, fort mal connu. J'ai indiqué (§ 161) la puissance du glucosate d'iodure de sodium pour nuire à la cristallisation du sucre. Ce pouvoir est incroyable, j'y reviendrai dans le 2e volume; mais je dois dire, dès à présent, qu'il est hors de toute proportion avec celui des autres sels dont on s'était préoccupé depuis longtemps.

Il est par conséquent très-difficile de fixer avec précision un *coefficient de pureté*, c'est-à-dire la quantité de sucre dont un poids connu de *plusieurs sels* empêche la cristallisation.

La pensée d'établir un *coefficient de pureté* pour les sucres a été d'abord exprimée par Clerget. « La difficulté d'extraction pour tous » les mélanges intermédiaires doit être sensiblement exprimée par » les variations que l'on trouvera dans ces mêmes mélanges entre » le rapport du titre saccharin et la densité. » Ce rapport, Clerget lui donnait un sens bien plus juste et plus vrai que celui dont on s'est contenté plus tard. Il venait de montrer, par le saccharimètre, que les mélasses les plus riches en sucre n'en contiennent pas plus de 50 pour 100, et il en concluait que les matières étrangères, dans un sucre brut, devaient entraîner au raffinage une diminution du produit égale à leur simple poids (1).

Le coefficient 5 est une des plus fâcheuses suggestions de Peligot,

(1) *Comptes rendus*, XXIII, 514.

qui en a eu tant d'autres. Il a été produit par ce chimiste dans un rapport sur son travail relatif à l'analyse des sucres bruts, et il l'a été sans aucune preuve, uniquement pour aggraver le reproche que Peligot adressait au saccharimètre, de ne pas tenir compte des sels qui font, suivant lui, perdre au raffinage de 4 à 6 fois leur poids de sucre; en moyenne, 5 fois (1).

Tel est le point de départ d'une erreur devenue si préjudiciable aux fabricants. Je dis erreur, parce que l'assertion de Peligot n'a jamais reçu l'ombre d'une démonstration, et surtout, parce qu'il est on ne peut plus évident que l'influence des sels est variable comme je l'ai démontré depuis (2).

Plus tard on a modifié ce coefficient, mais sans raison valable. Je passe les chiffres sous silence pour ne pas m'obliger à une critique des plus sévères. Aujourd'hui le coefficient est fixé par les parties dans chaque transaction. Mais je tiens à le dire, il n'a rien de scientifique.

435. On mesure souvent les sels ou plutôt la *masse totale des substances étrangères au sucre, le non-sucre*, par une méthode très-empirique, mais rapide. On prend la densité d'un jus par le densimètre, soit 5°,4 (D = 1054). On calcule ce que cette densité représente de sucre comme si le liquide était une solution aqueuse de sucre pur. On trouve dans ma Table (§ 25) 13.930. En second lieu on soumet le jus au saccharimètre et l'on trouve 11.04. On admet que la différence des deux nombres exprime les sels ou le non-sucre, ce qui donne 2.89 pour 100.

Mais cette méthode est grossière. La densité des jus bruts n'est pas donnée bien exactement par les densimètres. Leur viscosité très-variable, suivant l'état des betteraves (ou même des cannes), rend les indications très-peu sûres; d'un autre côté la densité des sels n'est pas du tout la même que celle du sucre; on résout donc une question complexe par deux données incertaines.

(1) *Comptes rendus*, XXII, 1138; XXIII, 258.
(2) *Comptes rendus et Journal des fabricants de sucre*, 24 mars 1870.

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN SUCRE PAR LA DENSITÉ

436. Dubrunfaut eut le premier l'idée de faire l'analyse densimétrique des liquides sucrés pour en déduire le rapport du sucre réel aux matières étrangères, désignées en bloc par lui sous le nom de *mucilage*. Il donna cette méthode d'analyse à une époque où la mesure du sucre était obtenue par fermentation et distillation. On ne connaissait pas d'autre moyen. Dès 1825 (1), il indiqua une première formule pour calculer la composition des sirops en eau et en sucre, à l'aide de la densité; peu après il publia une table de correspondance des degrés Baumé avec les densités (2). Il admettait, pour la densité du sucre, 1580, nombre trop faible, et c'est là sans doute la cause de l'insuccès de sa proposition.

437. La densité des jus a été proposée de nouveau, tout récemment, comme moyen précis d'estimer la valeur commerciale des betteraves. Durin croit pouvoir se fonder sur une égalité presque constante du poids des cendres, dans tous les jus, pour dire que la densité dépend des variations de la richesse. Plus de cent cinquante analyses auraient donné à Woussen, en plusieurs années et sur des betteraves de toute nature :

	Densité.		Cendres par litre.
			gr.
Entre	1000 et	1040	9.70
	1040	1045	8.06
	1045	1050	8.02
	1050	1055	8.20
	1055	1060	7.50
	1060 et au-dessus		8.30

C'est une donnée très-différente de ce que l'on avait admis. On croyait généralement les sels très-variables, non pas, il est vrai, par

(1) *Traité de la fabrication du sucre de betteraves*, p. 212.
(2) *Journal des fabricants de sucre*, 19 août 1875.

suite de détermination directe, mais en grande partie d'après les évaluations combinées entre l'observation au saccharimètre et la densité dont nous avons parlé tout à l'heure (§ 424). Durin établit des coefficients pour le jus :

	Densité.		Coefficients.
Entre	1000	et 1040	1.74
	1040	1045	1.99
	1045	1050	2.03
	1050	1055	2.06
	1055	1060	2.08
	1060	1070	2.15

D'après les résultats qui suivent :

	Densité.		Nombre de mois.	Densité moyenne.	Richesse. Analyse.	Richesse. Calcul.
Entre	1000	et 1040	10	1035	6.08	6.00
	1040	1045	20	1042.1	8.38	8.37
	1045	1050	40	1047.3	9.61	9.60
	1050	1055	77	1053	10.90	10.91
	1055	1060	77	1057	11.85	11.85
	1060 et au-dessus		67	1061.8	13.07	13.28 (1).

SUCROMÈTRE MAUMENÉ

438. Lorsque les dissolutions de sucre sont très-peu mêlées de matières étrangères, le densimètre peut donner immédiatement, à bien peu près, la teneur exacte de la dissolution en sucre réel. Pour obtenir cette teneur en centièmes, il suffit de lire la division du densimètre à laquelle affleure la dissolution et de chercher dans la table du paragraphe 25 la richesse correspondante. Si le densimètre marque 1160, ou 16 degrés densimétriqnes (p. 114) on voit dans la table que 1 litre de la dissolution renferme 430^{gr},618 de sucre. Si la densité est 1164 on peut calculer aisément le chiffre que cette table ne contient pas ; en effet :

A la densité	1170	on aurait	457.386
—	1160	—	430.618
		Différence....	26.768

(1) *Comptes rendus*, LXXXI, 223.

Il est clair que la densité 1164 répond au contenu pour 1160 ou 430.618 augmenté des 4 dixièmes de la différence 26.768, c'est-à-dire 10.7072 :

$$430.618 + 10.707 = 441.325$$

Ces calculs sont bien simples, mais il est nécessaire de les éviter, d'une part afin de gagner du temps et de l'autre pour éviter des erreurs toujours faciles. J'ai construit une seconde table donnant les richesses à toutes les densités dans le but de faciliter les évaluations dont les fabricants ont continuellement besoin et de supprimer tout calcul. Cette table est imprimée à la fin du volume, note B. — On peut en outre éviter toute recherche au moyen de mon sucromètre dont on peut lire l'instruction dans la même note B.

GAZHYDROMÈTRE MAUMENÉ

439. Après les analyses du sucre, de l'eau, des sels, dans les matières sucrées proprement dites, le fabricant a besoin d'autres analyses pour conduire les travaux de l'extraction du sucre avec une précision scientifique convenable. Il faut analyser la chaux, les dépôts de carbonatation, les noirs, les acides, etc. Nous devons nous occuper maintenant de cet important sujet.

J'ai disposé (d'abord à l'intention des fabriques de sucre) un instrument qui permet à lui seul de faire toutes les analyses utiles dans une fabrique. Ainsi :

1° Analyse des calcaires pour chaux ;
2° Analyse de la chaux produite ;
3° Analyse des jus chaulés (surtout dans les râperies) ;
4° Analyse des gaz des fours, des foyers, etc. ;
5° Analyse des dépôts de carbonatation, des écumes, etc. ;
6° Analyse des noirs décolorants ;
7° Analyse des acides (pour lavage des noirs, etc.) ;
8° Analyse des sels de soude, carbonate, céruses, etc.

Cet instrument, connu sous le nom de GAZHYDROMÈTRE, que je lui

ai donné, permet de mesurer tout dégagement de gaz avec une précision et une facilité extrêmes. Il fournit un volume d'eau parfaitement égal à celui du gaz dégagé. La mesure directe du gaz serait très-difficile : celle d'un égal volume d'eau est, au contraire, la plus simple de toutes les opérations. Toutes les analyses que nous venons de citer peuvent être basées sur un dégagement de gaz : elles peuvent donc toutes être faites avec le *Gazhydromètre*, c'est-à-dire par une seule et même méthode, avantage inappréciable, puisqu'il est possible de les confier toutes à une seule et même personne, à un enfant intelligent.

Nous allons le reconnaître en étudiant successivement chacune des analyses qui viennent d'être indiquées, après avoir donné d'abord une desciption de l'instrument :

440. *Description du Gazhydromètre.* — B (fig. 1) est un cylindre de cuivre, dont le goulot est fermé par un bouchon de

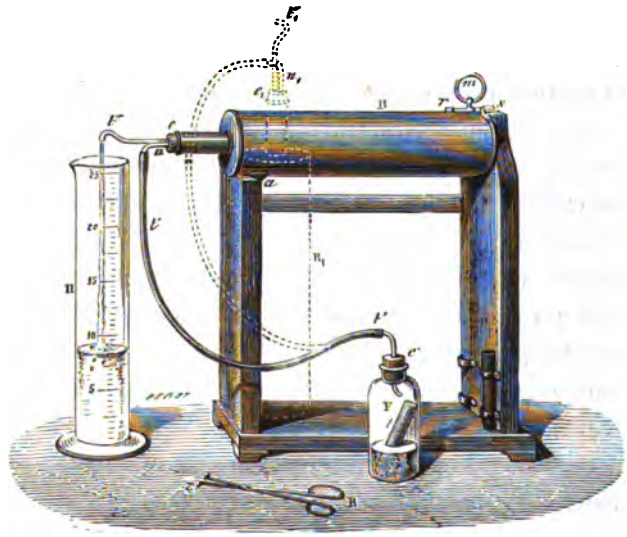

Fig. 56.

caoutchouc *c* percé de deux trous. L'un de ces trous est occupé par un tube de métal (ou de verre) dont l'extrémité, légèrement renflée, pénètre dans le col d'une vessie de caoutchouc A, cylindrique,

et capable de remplir à très-peu près le cylindre B quand elle est gonflée par un gaz. Le col de cette vessie est soigneusement attaché sur le tube de métal par une ou deux ligatures de bon fil. L'autre extrémité du tube est liée de la même manière à un tube de caoutchouc *t't'*, long de 60 à 80 centimètres, et attaché, de la même manière aussi, sur un tube de cuivre courbé en S, logé dans un bouchon de caoutchouc *c'*. Ce bouchon sert à fermer hermétiquement le flacon de verre F, de 500 c. c., dans lequel on produit les actions chimiques. Il est facile de voir que le cylindre B, mis dans la position verticale, peut être rempli d'eau ordinaire versée sous le bouchon *c*, levé de 15 ou 20 millimètres (et à l'aide d'un entonnoir au besoin). L'eau fait dégonfler la vessie de caoutchouc et la vide presque absolument sans aucune résistance, pourvu qu'on ôte le bouchon *c'* du flacon F, et qu'on laisse l'extrémité du tube en S libre dans l'air. Aussitôt le cylindre B bien rempli d'eau, on ajuste avec soin le bouchon *c*, de manière à tenir ses deux trous dans un même plan horizontal quand le cylindre sera relevé et mis lui-même en position horizontale. Le deuxième trou de ce bouchon contient un tube de métal ou de verre, courbé en faucille dont la pointe *t''* est sur l'axe du cylindre, et qui sert à l'écoulement de l'eau quand un gaz est introduit dans la vessie de caoutchouc.

Les mouvements du cylindre B sont produits on ne peut plus aisément, autour de la charnière *a*, en employant le verrou *mr*, qu'on conduit par l'anneau *m* sous le pont *s* fixé au sommet du support, lorsqu'on veut mettre le cylindre dans la situation horizontale, et qu'on pousse dans un trou de la base du support, quand on veut arrêter le cylindre dans la position verticale.

Voici comment ces dispositions permettent de mesurer un gaz et de faire toutes les analyses utiles dans une sucrerie : prenons pour exemple une *pierre à chaux* ou carbonate de chaux dont nous voulons mesurer le gaz acide carbonique.

441. *Analyse d'une pierre à chaux. — Prise d'essai.* — Le premier point (dont la nécessité pèse sur toutes les analyses de ce genre), c'est une bonne *prise d'essai*. Il faut choisir six à dix mor-

ceaux dans le tas, et naturellement ceux qui paraissent les plus différents. On broie ces morceaux dans un mortier de fer, jusqu'à ce que les plus gros fragments soient de la grosseur d'un pois. Alors on passe le tout sur un tamis très-fin, et c'est la poussière tombée sous ce tamis qui doit être employée pour l'essai.

Nota. — Tout ce qui suit se rapporte à l'instrument industriel dont les dimensions sont telles qu'elles permettent de recueillir près de 3 litres de gaz. Nous parlerons plus loin d'appareils plus petits et nous aurons soin d'en avertir.

Essai. — On pèse 10 grammes de cette poussière sur une balance bien sensible à 10 milligrammes (ou 1 centigramme) au moins. Une exposition à l'air est ensuite sans danger d'erreur.

C'EST LA SEULE OPÉRATION DÉLICATE DE L'ESSAI.

Elle est nécessaire, évidemment, dans tout essai précis.

On fait tomber les 10 gr. par un entonnoir à bec large (en verre, en gutta-percha, en papier) dans le flacon F, et, *au besoin*, pour ne rien perdre, on lave l'entonnoir avec la dose d'eau ordinaire que peut contenir le tube de caoutchouc durci *t*. On essuie l'extérieur de ce tube et on le remplit, jusqu'à 2 centimètres des bords, avec de l'acide chlorhydrique ordinaire, jaune, fumant, de la densité 1.18 ou 1.20. On saisit ce tube en y introduisant la pince de laiton *Rz*, dont les crochets, en s'écartant, pénètrent sous un rebord intérieur du tube et permettent de le transporter facilement. On le descend bien droit dans le flacon F, et l'on rapproche les crochets *z* pour retirer la pince sans répandre la moindre goutte d'acide, condition *essentielle* très-facile à remplir.

On ajuste alors le bouchon *c'* au flacon F sans remuer ce flacon (assez fortement, du moins, pour renverser l'acide), et l'on met le cylindre dans la position horizontale. Pendant ce mouvement, il tombe quelques gouttes d'eau du tube *t''* : on les reçoit dans une tasse, un verre, pour les jeter, avant d'amener l'éprouvette graduée H sous cette extrémité *t''*, par où va tomber l'eau de mesure de gaz. (On rend cette manœuvre un peu plus commode en bouchant l'extrémité *t''* avec un petit bouchon de liége avant de relever le cylindre. On enlève ce petit bouchon quand la position horizontale

est donnée, ce qui permet de recueillir les quelques gouttes d'eau plus facilement.)

L'éprouvette H, vide, étant bien en place, on incline doucement le flacon F pour mêler peu à peu l'acide avec les 10 grammes de pierre; aussitôt un dégagement d'acide carbonique est produit, et fait couler de l'eau dans l'éprouvette, avec une vivacité sur laquelle on se règle pour faire agir l'acide chlorhydrique; même avec la plus sage lenteur, il ne faut pas plus de deux à trois minutes pour terminer cette action. Il est très-facile de la suivre des yeux dans le flacon F, et de voir que l'eau cesse immédiatement de couler en t'' aussitôt que les bulles d'acide carbonique ne se produisent plus dans ce flacon. Alors on lit sur l'éprouvette H le chiffre auquel est parvenu le niveau de l'eau; ce chiffre donne le volume de gaz produit par les 10 grammes de pierre à chaux, et, par conséquent, la valeur relative de cette pierre comparée à du carbonate de chaux pur.

10 grammes de ce dernier donnent à $+15^{\circ}$ et à $0^{m}.760$
2.386 centimètres cubes de gaz (humide au maximum).

Si les 10 grammes de pierre à chaux soumis à l'essai ont donné 2.120 centimètres cubes, il est clair qu'ils contiennent :

$$\frac{2.120}{2.326} = \frac{88.86}{100} = \text{(à très-peu près) 89 pour 100}$$

de carbonate de chaux pur.

442. Cette évaluation suppose que, pendant l'essai, la température de l'eau du Gazhydromètre a été $+15$ degrés, et que la pression atmosphérique a été, de son côté, $0^{m}.760$. Mais ces deux conditions sont très-variables, et il importe essentiellement de se mettre à l'abri de leurs variations : au moins faut-il en rendre l'effet négligeable.

Le Gazhydromètre permet le premier comme le second résultat.

1° Veut-on se mettre à l'abri des variations de la température et de la pression? Rien de plus facile. On prend la température de l'eau sortie du cylindre B, température qui est, bien évidemment, celle du gaz recueilli dans A, que cette eau enveloppait de toutes parts. On prend en outre la hauteur du baromètre; et, au moyen de

ces deux données, on exécute les corrections, comme à l'ordinaire, avec l'aide des formules connues. Dans ce cas, le Gazhydromètre présente le grand avantage de recueillir le gaz sans le contact immédiat de l'eau ou du mercure, et de donner son volume *apparent* par une lecture beaucoup plus facile que celle d'un volume gazeux. Le Gazhydromètre a, en outre, l'immense avantage de se prêter avec une extrême aisance aux études ultérieures du gaz, qui peut être conservé dans le caoutchouc presque indéfiniment, et expulsé de ce réservoir, simplement en versant de l'eau dans B (remis ou non dans la position verticale).

2° Veut-on simplement rendre les effets de température et de pression négligeables? D'abord il est facile d'opérer toujours dans une salle où la température soit constante, et égale à + 15 degrés. Une différence de 2 degrés, en plus ou en moins, produit une erreur, *également en plus ou en moins*, de 2/266 ou 1/133 à très-peu près. Cette erreur est faible et presque toujours négligeable; elle permet d'opérer entre + 13 et + 17 degrés, condition vraiment facile à remplir. En second lieu, la pression atmosphérique descend rarement au-dessous de $0^m.750$, et s'élève aussi rarement au-dessus de $0^m.770$ (mercure). Dans ces limites, on peut, en général, ne tenir aucun compte de la pression. En effet, que la pression soit $0^m.750$, par exemple; l'erreur commise, en négligeant cette cause est un *excès* de 750/760 ou 1.01333 — 1.00000 = 0.01333.

Soit 13 millièmes, ou un peu plus de 1 centième *en plus*.

Que la pression soit au contraire $0^m.770$; l'erreur commise en négligeant son influence est 760/770 — 1 = 1.01316 — 1.0000 = 0.01316.

Soit encore 13 millièmes ou un peu plus de 1 centième *en moins*.

L'erreur est presque absolument la même dans les deux cas; mais elle est *en plus* dans le cas de pression $< 0^m.760$, et *en moins* dans le cas de pression $> 0^m.760$.

443. Remarquons enfin qu'il est très-facile de compenser les erreurs causées par la pression en faisant varier, dans un sens convenable, la température, *dont on est toujours maître*.

Si la pression est inférieure à $0^m.760$; si elle est, par exemple, $0^m.753$, l'erreur causée par la néglection volontaire de cette cause est un léger *excès* du volume du gaz. Il suffit donc d'employer l'eau du Gazhydromètre un peu au-dessous de + 15 degrés pour produire un *manque* ou une erreur en sens contraire. Les deux erreurs ne feront pas compensation mathématique, mais elles ne laisseront pas subsister une différence utilement appréciable. Il est évident que pour le cas de pression supérieure à $0^m.760$ l'erreur serait un manque, ou diminution du volume réel du gaz; on corrigerait alors l'erreur en employant dans le Gazhydromètre de l'eau un peu plus chaude que + 15 degrés, ce qui causerait une erreur en plus, et une compensatiou très-approximative.

En résumé, le volume du gaz amené dans le Gazhydromètre est connu presque sans erreur, et, en tout cas, avec une erreur négligeable, si l'on prend uniquement la facile précaution d'employer :

Eau de + 15° à + 17° quand la pression est de $0^m.760$ à $0^m.770$
Eau de + 13° à + 15° quand la pression est de $0^m.750$ à $0^m.760$

Ce qui précède montre, en outre, clairement que, *dans les analyses industrielles où la précision de 1/20 est suffisante, et c'est ce qui a lieu dans la grande majorité des cas, on peut ne tenir compte ni de la pression, ni de la température* (celle-ci du moins ne variant pas plus que de 10 à 20 degrés).

444. Une autre condition est encore à obtenir : c'est de produire dans toute analyse un volume de gaz assez grand pour emplir, à très-peu près, le cylindre en caoutchouc du Gazhydromètre; il est facile de juger pourquoi : lorsqu'on emplit le cylindre de caoutchouc presque en entier, le gaz recueilli s'y trouve sous la pression atmosphérique, très-exactement; mais il ne l'est plus quand son volume atteint seulement la moitié, et surtout le quart, de celui du cylindre; alors le caoutchouc, soulevé vers le haut du cylindre de cuivre, ne supporte plus qu'une pression diminuée d'une partie de la colonne verticale d'eau comprise entre le sommet du cylindre métallique (l'arête horizontale supérieure) et l'axe de ce cylindre,

sur le prolongement duquel est maintenu l'orifice d'écoulement t''. La hauteur de cette colonne est 5 centimètres, par exemple, dans le cas d'un gonflement à moitié; si la pression atmosphérique, au moment de l'expérience, est 750 *millimètres* de mercure ou 1020 *centimètres* d'eau, la pression supportée par le cylindre de caoutchouc est 1020 — 5/2 = 1017.5 à très-peu près. Le volume du gaz observé, par l'eau écoulée, présente donc une erreur en plus de :

$$\frac{1020}{1017.5} - 1 = 0.00246, \text{ ou près de } 2.5 \text{ millièmes,}$$

erreur toujours négligeable dans les essais industriels — et qui peut être évitée bien aisément dans ces essais, comme dans les analyses du laboratoire, en prenant un poids de matière à essayer toujours assez grand pour fournir 2300 à 2500 c. c., assez grand, en général, pour remplir le cylindre.

445. On emploie dans la fabrique, pour divers usages, du *sel de soude* ou carbonate de soude anhydre; du *carbonate* ou carbonate de soude hydraté; on fait usage de *céruse* ou carbonate de plomb pour les joints de certains tubes, etc. (1).

La calcination des résidus de mélasse fermentée donne des *salins* (mélanges de carbonate de potasse et de soude).

Ces divers produits peuvent être analysés absolument comme la pierre à chaux.

Voici le tableau des dégagements de gaz fournis par ces divers carbonates, suivant leur pureté.

(1) Quand la céruse est broyée à l'huile, on enlève l'huile par trois lavages à l'éther; 25 grammes de céruse en pâte, introduits dans un flacon à l'émeri, sont lavés avec 50 c. c. d'éther chaque fois (ne pas oublier le danger du feu).

TABLEAU DES VOLUMES DE GAZ CARBONIQUE

HUMIDE AU MAXIMUM A $+15^{\circ}$ ET A $0^{m}.760$

dégagés par 10 grammes d'un carbonate en présence d'un excès d'acide chlorhydrique (ou tout autre acide capable de le dissoudre).

CENTIÈMES de carbonate pur.	$CO^2.KO$	$CO^2.NaO$ (sel de soude).	$CO^2.NaO$ HO^{10} (carbonate).	$CaO.CO^2$ (pierre à chaux).	$BaO.CO^2$	$PbO.CO^2$ (céruse).
100	1729	2250	834	2386	1211	895
95	1642.5	2137.5	792.3	2266.7	1150.4	850.2
90	1556.1	2025	750.6	2147.4	1089.9	805.5
85	1469.6	1912.5	708.9	2028.1	1029.3	760.7
80	1383.2	1800	667.2	1908.8	968.8	716.0
75	1296.7	1687.5	625.5	1789.5	908.2	671.2
70	1210.3	1575	583.8	1670.2	847.7	626.5
65	1123.8	1462.5	542.1	1550.9	787.1	581.7
60	1037.4	1350	500.4	1431.6	726.6	537.0
55	950.9	1237.5	458.7	1312.3	666.0	492.2
50	864.5	1125	417.0	1193.0	605.5	447.5
45	778.0	1012.5	375.3	1073.7	545.0	402.7
40	691.6	900	333.6	954.4	484.4	358.0
35	605.1	787.5	291.9	835.1	423.8	313.2
30	518.7	675	250.2	715.8	363.3	268.5
25	432.2	562.5	208.5	596.5	302.7	223.7
20	345.8	450	166.8	477.2	242.2	179.0
15	259.3	337.5	125.1	357.9	181.6	134.2
10	172.9	225	83.4	238.6	121.1	89.5
5	86.4	112.5	41.7	1.9.3	60.5	44.7

446. *Analyse d'une chaux, d'une houille; en général, emploi du Gazhydromètre dans le cas des actions chimiques qui produisent de la chaleur, ou exigent l'influence de la chaleur.*— Dans l'exemple qui précède, l'action chimique se produisait à froid. Les 10 grammes de pierre à chaux décomposés par l'acide chlorhydrique, dans le flacon F, ne demandaient pas l'aide de la chaleur et ne développaient, non plus, aucune chaleur sensible. *A cette condition*, le volume de gaz amené dans le cylindre de caoutchouc est bien exactement le volume résultant de l'action chimique, ni plus, ni moins.

Mais un grand nombre d'actions ne se produisent pas aussi simplement; les unes, quoique pouvant avoir lieu à la température

ordinaire, dégagent de la chaleur, et parfois en quantité telle que l'air du flacon F, dilaté par cette élévation de température, passe en partie avec le gaz développé par l'action chimique dans le cylindre de caoutchouc (1). Les autres ne peuvent se produire à froid, et exigent une température plus ou moins élevée, quelquefois la plus haute température possible. Dans tous ces cas, l'emploi du Gazhydromètre est possible, et même facile, malgré les complications que l'influence d'une forte chaleur paraît devoir entraîner inévitablement. Pour le montrer, prenons deux exemples :

1° D'une substance dont l'action commence à froid, mais dégage de la chaleur;

2° D'une substance dont l'action ne peut avoir lieu sans l'influence d'une chaleur rouge.

447. *Substances dont l'action commence à froid, mais développe de la chaleur.* — L'un des meilleurs exemples est celui de la chaux.

On peut mesurer la valeur de la chaux dans le Gazhydromètre, parce que cette substance, *quand elle est pure*, ne dégage aucun gaz en se dissolvant dans un acide. Mais il n'est pas rare qu'elle soit impure, c'est-à-dire imparfaitement calcinée, et restant à l'état de carbonate en plus ou moins grande proportion. Il est donc naturel, et facile, de mesurer sa pureté d'une manière indirecte, par le carbonate qu'elle peut conserver, c'est-à-dire par le gaz carbonique, dont ce carbonate est la source, lorsqu'on dissout la chaux dans l'acide chlorhydrique. La différence de ce cas et de celui d'une *pierre à chaux*, que nous avons examiné en commençant, est que dans l'essai de la chaux on a réellement affaire à un mélange de carbonate et de chaux pure (voy. § 448).

(1) Soit V le volume du gaz dégagé par l'action chimique à $+15°$ et à $0^m.760$, et soit V' le volume d'air contenu dans le flacon F, t le nombre de degré d'élévation de la température au-dessus de $+15°$, P la pression atmosphérique, w la force élastique maximum de la vapeur d'eau à $t+15°$; le volume du mélange de gaz et d'air qui passera par le Gazhydromètre sera :

$$V + V'\left[\frac{1+\alpha(t+15°)}{1+\alpha\times 15°}\times\frac{P-w}{760} - 1\right]$$

Or cette chaux pure dégage beaucoup de chaleur en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique pour former du chlorure de calcium et de l'eau.

Il ne faut, pour remédier à l'inconvénient du dégagement de la chaleur, qu'une ou deux précautions des plus simples. La première c'est d'étendre l'acide chlorhydrique d'une plus grande quantité d'eau que pour le faire agir sur le carbonate proprement dit. Nous avons, pour ce dernier, dilué l'acide dans un égal volume d'eau. Lorsqu'il s'agit de chaux, nous le diluons dans un volume double. Ainsi, nous versons dans le flacon F deux fois le contenu du tube *t* d'eau ordinaire, au lieu d'une seule fois, et tout le reste comme dans le premier cas.

La deuxième précaution, d'autant plus nécessaire que la chaux est plus pure, c'est-à-dire contient moins de carbonate, c'est de tenir le flacon F plongé en entier dans un bain d'eau froide avant d'agiter, pour produire l'action, et de renverser le tube d'acide. Le bain d'eau froide s'obtient bien aisément partout; il est formé en emplissant à moitié d'eau de puits un seau ordinaire (bois ou zinc, etc.). L'eau de puits, en général, n'offre pas plus de 11 à 12 degrés de chaleur; c'est une excellente condition; l'échauffement du flacon F et de l'air qu'il contient se trouve paralysé par le refroidissement dû à l'eau de puits, et la température *vraie* de l'essai demeure sans peine très-rapprochée de + 15 degrés, bien en deçà des limites que nous avons reconnues indispensables (442 et 443).

En somme, il est bon et il suffit de prendre les deux précautions à la fois; étendre l'acide de deux volumes d'eau, et produire l'action en tenant le flacon F dans un bain d'eau fraîche. Rien de plus facile, on le voit.

448. L'évaluation exacte de la valeur d'une chaux, c'est-à-dire de sa richesse alcaline, le *pourcentage* de la chaux réelle, exige un petit calcul fondé sur les deux déterminations du *résidu insoluble* et de l'*incuit*, déterminations qui peuvent être faites en cinq minutes, les deux, dans le Gazhydromètre. Voici la formule de cette analyse :

Soient :

R, le résidu (insoluble dans l'acide chlorhydrique) de la pierre qui a servi à préparer la chaux, exprimé en centièmes (on trouve le premier nombre R en déduisant de 2386 c. c. du gaz que donneraient 10 grammes de carbonate pur, les centimètres cubes obtenus, 2280 par exemple, correspondant à $9^{gr},5$; le poids R est $0^{gr},4$ ou 4 centièmes);

N, l'incuit ou le nombre de centièmes de pierre à chaux restés à l'état de carbonate dans la chaux (on trouve le deuxième nombre N par la mesure du gaz carbonique dégagé de 10 grammes de chaux : 453 c. c., par exemple, représentant 19 centièmes de carbonate, la proportion de chaux réelle dans les 10 grammes essayés).

On a : 100 grammes de carbonate de chaux primitif représentent 100—R de carbonate réel.

D'ailleurs 100 de carbonate produisent 56 de chaux.

Il y a donc, dans la chaux analysée :

N, carbonate non décomposé.....	Connu.
R', résidu insoluble (ou centièmes de cette chaux).	Inconnu.
C_1, chaux réelle.....	Id.

R' et C_1 peuvent être calculés aisément.

C_1, la chaux, vient d'une quantité de carbonate

$$C \times \frac{1}{0.56} \times \frac{100}{100-R}$$

dont R' est le résidu; on a donc :

$$R' = C \times \frac{1}{0.56} \times \frac{100}{100-R} \times \frac{R}{100} = C \times \frac{1}{0.56} \times \frac{R}{100-R}$$

et par suite

$$C = 100 - N - R' = 100 - N - C \times \frac{1}{0.56} \times \frac{R}{100-R}$$

ou en calculant

$$\frac{1}{0.56} = C\,1.78571 = 100 - N - C \times 1.78571 \times \frac{R}{100-R}$$

d'où

$$C = \frac{10000 - 100(N+R) \times NR}{100 + 0.78571\,R}.$$

Dans notre exemple, cette formule donne :

$$C = \frac{10000 - 2310 + 76}{100 + 3.14284} = \frac{7776}{103.14284}$$

et en supprimant les décimales à partir de la troisième :

$$C = \frac{7776}{103.14} = 75.4$$

par suite $R' = 100 - (75.4 + 19) = 5.6$

Et la composition de la chaux est :

Chaux réelle.	75.4	(1)
Carbonate non cuit..	19.0	
Résidu insoluble....	5.6	(non compris celui des 19 de carbonate).
	100.0	

Nota. — Ces évaluations sont nécessaires dans le cas où l'on tient à faire un chaulage exact des jus sucrés, dans les râperies par exemple : on ne saurait trop recommander l'analyse de la chaux pour cet usage. Pour les carbonatations, on peut se contenter de comparer la chaux du soir avec celle du matin, par les dégagements d'acide carbonique. Dans la plupart des masses calcaires, le résidu insoluble, mesuré une fois pour toutes, reste le même. La valeur relative des chaux dépend donc à peu près uniquement de la proportion des *incuits*, dont la mesure très-exacte est donnée, en deux ou trois minutes, par le Gazhydromètre.

L'emploi de la baryte est tenté dans quelques fabriques; on peut analyser cet alcali comme la chaux.

449. *Substances dont l'action ne peut être produite sans l'influence d'une température élevée.* — Prenons pour exemple un

(1) Voici le barême pour éviter toute perte de temps :

1	78571
2	157142
3	235713
4	314284
5	392855
6	471426
7	549997
8	628568
9	707139

charbon de terre dont il s'agit de mesurer la puissance productrice de gaz propre à l'éclairage.

Cet essai ne peut se faire sans exposer le charbon à une bonne chaleur rouge. Voici quels inconvénients on rencontre, et le moyen de les éviter :

On pèse 10 grammes de ce charbon (préparé comme le carbonate de chaux par une bonne *prise d'essai*). On les introduit dans un tube de fer de la grosseur d'un canon de fusil (16 à 18 millimètres de diamètre intérieur), fermé à l'un de ses bouts, en ayant soin de les placer entre deux couches de sable sec. Au fond du tube une couche de 5 à 6 centimètres, puis les 10 grammes de charbon, et en dessus une deuxième couche de sable de 10 à 15 centimètres; il faut donner au tube une longueur de 25 à 30 centimètres, ce qui laisse 4 à 8 centimètres d'air. A l'orifice du tube on ajuste un bon bouchon de liége, ou de caoutchouc même, avec la précaution d'entourer le tube de fer d'un petit serpentin de cuivre, à trois ou quatre tours contigus, dans lesquels on fait passer un courant d'eau froide, pour empêcher le bouchon de brûler, pendant toute la durée de l'essai.

Le bouchon est traversé par un tube de verre qu'on dirige dans un flacon vide — volume, 150 à 200 c. c. — communiquant par un deuxième tube avec une éprouvette, dite de *dessiccation*, remplie, comme les épurateurs des usines à gaz, de couches de mousse et de chaux éteinte, que le gaz doit traverser avant d'être amené dans le Gazhydromètre. Nous n'insistons pas sur les détails que tous les traités de chimie donnent amplement, et nous arrivons à la fin de l'essai, c'est-à-dire à l'indication du moyen d'éviter toute erreur, malgré l'emploi de la chaleur rouge appliquée au tube de fer.

Le gaz que peut produire le charbon de terre étant bien complétement dégagé, le tube de fer encore rouge, on comprend que si l'on abandonnait l'appareil à lui-même, le refroidissement condenserait le gaz restant dans ce tube, et amènerait le retour d'une partie de celui que le cylindre de caoutchouc avait reçu. Ce retour entraînerait la rentrée d'une certaine quantité d'air en t'', dans l'eau du cylindre de cuivre, et on resterait dans un grand embarras pour

mesurer l'excès de gaz envoyé dans le caoutchouc par la dilatation de l'air du tube.

Mais on peut voir aisément le moyen de lever cette difficulté : au lieu d'abandonner l'appareil à lui-même, on ajuste sur l'extrémité *t''* du tube d'écoulement de l'eau, un bout de tube de caoutchouc long de 30 centimètres environ, qu'on plonge dans l'eau recueillie en H. A mesure du refroidissement, cette eau remonte en partie dans le cylindre de cuivre, et, quand le tube de fer est revenu tout à fait à la température ordinaire, ce qui reste d'eau dans l'éprouvette représente exactement le volume du gaz développé par le charbon (voy. 455).

Ainsi tout consiste à faire rentrer dans l'appareil la quantité d'eau correspondant à l'excès du volume gazeux produit par la simple dilatation de l'air du tube ; et il suffit pour cela d'ajuster en *t''* un tube de caoutchouc assez long pour plonger dans l'eau de l'éprouvette.

Il est clair que le mieux est d'ajuster ce tube dès le commencement de l'essai, parce qu'il est alors entièrement rempli d'eau sans l'air qu'on y laisserait en ne l'ajustant qu'à la fin. Et comme l'exactitude de la mesure des gaz dans l'instrument repose tout entière sur le maintien de ces gaz à la pression atmosphérique, il faut :

1° Tenir l'extrémité du tube de caoutchouc additionnel à peu près sur l'axe horizontal des cylindres pendant tout le temps du développement du gaz ;

2° Remonter l'éprouvette H assez haut pour mettre le niveau de l'eau, qu'elle contient encore après le refroidissement, dans le plan horizontal qui passe par ce même axe.

La première condition n'est pas indispensable ; et, en somme, il suffit d'*ajuster dès le commencement le tube de caoutchouc additionnel et de remonter à la fin l'éprouvette H assez haut pour placer le niveau de l'eau qu'elle contient dans le plan horizontal où se trouve l'axe des cylindres.*

450. *Analyse des jus chaulés.* — Voici la marche à suivre : Un demi-litre de jus chaulé, ou 500 c. c., est additionné de bicarbo-

nate de soude en petit excès, c'est-à-dire tant que ce sel donne un précipité et un peu en sus. Il se forme du carbonate de chaux avec la chaux du jus, et il reste du carbonate neutre de soude

$$CaO + NaO.(CO^2)^2 = CaO.CO^2 + NaO.CO^2$$

Le carbonate calcaire est seul insoluble : on le recueille sur un filtre; on le lave une fois avec de l'eau, puis on l'introduit avec le filtre tout humide dans le flacon F, et on en détermine le gaz acide carbonique comme pour une pierre à chaux. Chaque centimètre cube d'acide carbonique (à + 15 degrés et à $0^m.760$) représente $0^{gr}.002516$ de chaux.

On peut éviter le traitement par le carbonate de soude. On verse immédiatement les 500 c. c. de jus dans le flacon F, et on en fait la carbonatation au moyen des gaz du four pris au tube *pk* (fig. 57). Le carbonate de chaux se dépose (un excès de gaz pouvant dissoudre une certaine quantité de ce sel, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque ou de soude caustique). On décante le liquide avec précaution; il est même bon de le filtrer pour ne pas perdre de carbonate; une petite quantité d'eau suffit pour rincer le flacon et laver le filtre. Le carbonate total est alors en partie fixé aux parois de F, en partie déposé et en partie sur le filtre; on met ce filtre dans le flacon, et on peut procéder comme pour un carbonate pulvérisé.

451. *Analyse des écumes, dépôts de carbonatation, etc.*

Ces diverses matières ont pour base, le carbonate de chaux : c'est toujours ce composé qui en est ou en devient la partie intéressante.

Dans les *écumes*, par exemple, il est bon de connaître la quantité de carbonate formé pendant une défécation, et la quantité de chaux demeurée libre ou dans un état de combinaison assez faible pour pouvoir être atteinte par l'acide carbonique. Il est donc facile de faire leur analyse dans le Gazhydromètre. Pour le premier point (carbonate formé), 20 grammes sont ordinairement la dose la plus convenable (après dessiccation rapide dans une étuve à 100 degrés). Pour le second (chaux libre ou tangible par l'acide carbonique), on traite un poids déterminé d'écume humide, 50 grammes, par le

gaz des fours jusqu'à ce que le papier de curcuma ne soit plus coloré en rouge. On fait sécher à l'étuve, et on prend 10 grammes pour les traiter comme carbonate de chaux.

Ces *dépôts de carbonatation*, *tourteaux des filtres presses*, etc., sont traités comme ce carbonate. En général, on désire surtout connaître le quantum d'humidité de ces matières : or la dessiccation en est longue et incertaine. Il est facile, en deux ou trois minutes, de faire l'analyse dans le Gazhydromètre ; et, connaissant le carbonate de chaux, que les dépôts renferment, on a par différence le degré d'humidité.

1 c. c. de gaz (à + 15 degrés et à $0^{m}.760$) représente $0^{gr}.004191$ de carbonate calcaire.

452. *Analyse des noirs.*

Cette analyse est ordinairement faite pour mesurer le carbonate de chaux retenu après filtration. Sous ce rapport, les noirs doivent être envisagés comme carbonate de chaux impur et traités comme tels.

Nous n'avons donc rien de spécial à en dire : il faut seulement observer la nécessité d'en prendre plus de 10 grammes : 25 grammes sont ordinairement une bonne proportion. On se règle d'ailleurs sur la quantité de gaz dégagée dans un premier essai.

453. Une autre analyse peut être désirée : celle de la quantité de phosphate ; on peut la faire aisément dans le Gazhydromètre. Après avoir constaté le dégagement de gaz carbonique, et, par suite, le carbonate de chaux, on traite 10 grammes de noir par 15 c. c. d'acide chlorhydrique d'une force connue (comme on va le voir dans l'article suivant, *Analyse des acides*). On laisse les deux matières en contact pendant douze heures, puis on y ajoute 100 c. c. d'eau, et on fait chauffer à 80 degrés environ pendant un quart d'heure. Le phosphate tribasique de chaux, devenu acide, a neutralisé une partie de l'acide chlorhydrique d'après la formule :

$$PhO^{5}(CaO)^{3} + 2\,HCl = PhO^{5}.CaO + 2\,ClCa + 2\,HO$$

Deux équivalents d'acide sont donc neutralisés; mais le phosphate est passé de l'état basique $(CaO)^3$ à l'état acide $PhO^5(CaO)$. Dans ce nouvel état, il décompose 1 équivalent de carbonate calcaire et dégage 1 équivalent d'acide carbonique

$$PhO^5.CaO + CO^2CaO = PhO^5 + (CaO)^2 + CO^2$$

En somme, lorsqu'on traite le noir par un excès d'acide chlorhydrique, et lorsque ce mélange est soumis, dans le Gazhydromètre, à un excès de carbonate calcaire, chaque équivalent de phosphate tribasique contenu dans le noir correspond au dégagement d'un équivalent d'acide carbonique. L'acide chlorhydrique, employé en excès, sera, pour 10 grammes de noir, une pipette de 20 c. c. =24 grammes, par exemple. Cette quantité dégagerait *seule* un volume d'acide carbonique de 3115 c. c. Après son action sur les 10 grammes de noir, supposons qu'elle en dégage seulement 2746, la diminution, 369 c. c., est l'*équivalent* du phosphate tribasique contenu dans les 10 grammes.

Or chaque centimètre cube de gaz carbonique, à + 15 degrés et à $0^m.760$, pèse $0^{gr}.00187278$ et représente $0^{gr}.0097902$ de phosphate.

Les 10 grammes de noir contiennent donc 369 fois cette quantité ou $3^{gr}.6124$ de phosphate.

ANALYSE DES ACIDES

454. L'analyse des acides employés pour le lavage des noirs, ou d'autres usages, est on ne peut plus facile dans le Gazhydromètre. On prend, dans le flacon F, une dose de craie tamisée en poussière fine, 10 à 12 grammes : on délaye avec un tube d'eau; on introduit ensuite dans ce tube de 5 à 10 c. c. de l'acide à essayer (suivant sa force évaluée par un essai préliminaire), et on achève comme pour l'analyse d'un carbonate (441).

1 centimètre cube de gaz acide carbonique dégagé par un acide et d'un excès

de carbonate de chaux à + 15°, à 0m.760 et au maximum d'humidité, représente, dans la quantité d'acide employée :

gr.		
0.00305480	d'acide	HCl (hydrochlorique anhydre).
0.00757423	—	$HCl(HO)^6$ (hydrochlorique fumant).
0.00410097	—	SO^3HO (sulfurique concentré).
0.00527267	—	AzO^5HO (azotique fumant).
0.00828563	—	$AzO^5(HO)^5$ azotique ordinaire).
0.00267828	—	SO^2 (sulfureux).
0.00502169	—	$C^4H^4O^4$ (acétique cristallisable).
0.00627700	—	$C^8H^6O^{12}$ (tartrique).

Voici les barêmes pour les principaux :

	SO^3HO	AzO^5HO	$AzO^5(HO)^5$	$HCl(HO)^6$	$C^4H^4O^4$	$C^8H^6O^{12}$
1	410097	527267	828563	757532	502169	627700
2	820194	1054534	1657126	1514846	1004338	1255400
3	1230291	1581801	2485689	2272269	1506507	1883100
4	1640388	2109068	3314252	3029692	2008676	2510800
5	2050485	2636335	4142815	3787115	2510845	3138500
6	2460582	3163602	4971378	4544538	3013014	3766200
7	2870679	3690869	5799941	5301961	3515183	4393900
8	3280776	4218136	6628504	6059384	4017352	5021600
9	3690873	4745403	7457067	6816807	4519521	5649300

Exemple. — 5 centimètres cubes d'un acide azotique ont donné, avec un excès de carbonate de chaux, 378 centimètres cubes d'acide carbonique; combien ces 5 centimètres cubes contiennent-ils d'acide fumant, AzO^4HO?

La deuxième colonne donne pour	8	cent. cubes	4218136
	70	—	36908690
	300	—	158180100
ou pour	378	—	199306926
c'est-à-dire 1gr.993			

Un litre de l'acide contient 200 fois cette quantité, ou 398gr.9.

488. Analyse du gaz des fours *destiné aux carbonatations, et en général, emploi du Gazhydromètre pour l'analyse des mélanges gazeux.*

Un grand nombre d'analyses de mélanges gazeux, recueillissables dans le caoutchouc, peuvent être faites au moyen d'un absorbant, inactif lui-même sur le caoutchouc. Par exemple, un mélange d'air et d'acide carbonique, tel que celui dont les fabricants de sucre font

maintenant usage pour les carbonatations, peut être analysé au point de vue de sa richesse en acide carbonique, par le simple contact d'une solution de soude caustique, dont le caoutchouc ne reçoit aucune action destructive. Voici la marche à suivre, dans ce cas et dans tous les cas analogues, pour faire promptement et sûrement l'analyse des mélanges gazeux.

Soit L (fig. 57), le tube de distribution du gaz provenant

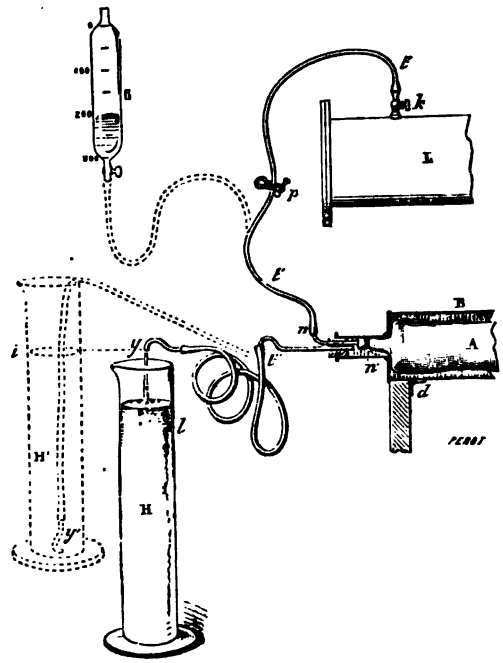

Fig. 57.

du four à chaux d'une fabrique de sucre, gaz ordinairement formé de

Oxygène } ou air plus ou moins altéré,
Azote }
Oxyde de carbone,
Acide carbonique,

mélange gazeux dans lequel on ne peut absorber que l'acide carbonique; au robinet *k*, ajusté sur ce tube, on adapte le tube de caout-

chouc $t't'$ du Gazhydromètre, et on le maintient par une ligature bien faite. On place alors les cylindres dans la position horizontale, et on donne au tube t'' un prolongement, de 60 ou 70 centimètres, formé d'un tube de caoutchouc parfaitement attaché en t'' avec une bonne ligature, et dont l'autre extrémité est, aussi, bien liée avec un bout de tube métallique à gaz, recourbé exactement comme le tube t'' lui-même. Ce prolongement doit être employé de la manière suivie pour le tube t'' simple; c'est-à-dire qu'il doit être rempli d'eau par l'effet de la mise du cylindre en position horizontale, et son extrémité placée dans l'axe horizontal des cylindres pendant tout le temps du recueillissage des gaz.

On ouvre alors doucement le robinet k; à l'instant le gaz du four, maintenu toujours en pression plus forte que celle de l'air, pénètre dans l'appareil et le remplit en une minute. L'eau s'écoule dans l'éprouvette H, où elle fait connaître le volume du gaz recueilli, c'est-à-dire destiné à l'analyse. On plonge alors l'extrémité du tube additionnel dans cette eau jusqu'à 6 ou 8 millimètres, au-dessous de son niveau, et on peut procéder à l'absorption du gaz carbonique. On détache le tube d'après le robinet k, et on l'adapte, avec le même soin, au tube inférieur d'une pipette graduée (d'un flacon, etc.) et contenant de la dissolution de soude caustique (D = 1330). En ouvrant le robinet fixé à la partie inférieure de cette pipette, on fait couler dans le cylindre de caoutchouc 25, 30, 40 c. c. de solution alcaline, suivant la richesse en acide carbonique, puis on ferme le robinet.

Une agitation des cylindres, produite par les mains, détermine l'absorption du gaz carbonique en une ou deux minutes. Pendant cette agitation, l'eau de l'éprouvette est rappelée dans le cylindre de cuivre jusqu'à ce que tout le gaz carbonique soit enlevé. Il a donc fallu, dès le moment de commencer l'analyse, ou, si l'on aime mieux l'absorption, plonger le tube dans l'eau jusqu'au fond de l'éprouvette cette fois, et en outre relever l'éprouvette jusqu'à la position H', où le niveau de l'eau qu'elle conserve se trouve dans le plan horizontal passant par l'axe des cylindres, — absolument comme dans le cas du § 449.

Il suffit de retrancher le volume d'eau que contient encore l'éprouvette dans ces conditions, du premier volume d'eau écoulé d'abord, et d'ajouter à la différence le volume de solution alcaline introduit dans le cylindre de caoutchouc pour connaître le volume de gaz carbonique absorbé, c'est-à-dire la richesse du mélange soumis à l'analyse.

456. Prenons un exemple :

On introduit dans le Gazhydromètre un volume du mélange gazeux égal à 2360 c. c.; il s'écoule dans l'éprouvette H un volume d'eau parfaitement égal, ou 2360 c. c.; on lit ce premier chiffre sans la moindre difficulté. On introduit alors la soude : supposons que le volume de cette solution alcaline soit 80 c. c., et qu'il ait absorbé l'acide carbonique du mélange, acide dont le volume soit 410 c c. Il est clair qu'il reste dans le cylindre de caoutchouc

2.360 — 410 = 1.950 centimètres cubes de gaz,
et de plus les 80 — de soude.
Total..... 2.030 centimètres cubes.

Par conséquent, il ne peut revenir de l'éprouvette H dans le cylindre que

2 360 — 2.030 = 330 centimètres cubes d'eau;
il faut ajouter les 80 — remplacés par la soude
pour avoir les 410 centimètres cubes d'acide carbonique.

Un instant de réflexion fait comprendre que la soude, au moment de son introduction, peut produire plus ou moins rapidement un commencement d'absorption, et par suite une rentrée d'eau plus ou moins prompte, sans modifier en rien le résultat final que nous venons d'indiquer.

457. Reste maintenant à vider la soude du cylindre de caoutchouc, et à laver ce cylindre pour pouvoir l'employer à d'autres analyses.

La structure de l'instrument rend ce lavage on ne peut plus facile.

On laisse les cylindres dans la position horizontale. On détache le

tube de caoutchouc d'après le robinet, et on l'ajuste sur un autre robinet, non représenté dans la figure 57, parce que ce qui nous reste à dire n'a plus besoin du secours d'un dessin. Ce deuxième robinet est appliqué sur un tube de distribution d'eau provenant d'un réservoir, disposé de manière à ne pas avoir son niveau plus élevé que de 1 à 2 mètres au-dessus du robinet.

Appelons ce robinet *robinet de lavage*.

On l'ouvre doucement : l'eau pénètre dans le cylindre de caoutchouc et se mêle avec la soude; en quelques secondes on a fait entrer 400 à 500 c. c. On détache le tube de caoutchouc, et on le fait tomber dans un seau (une terrine, etc.); puis on adapte sur le robinet de lavage le tube de caoutchouc *t' t'*, qui communique avec l'eau du cylindre de cuivre. On ouvre doucement le robinet; l'eau vient cette fois en dehors du caoutchouc, le comprime, et en fait sortir la soude qui coule sans résistance dans le seau, les cylindres restant toujours dans la position horizontale.

On renouvelle la même manœuvre une seconde fois, et cela peut suffire; mais on la répète, au besoin, une troisième, ou même une quatrième fois. C'est chaque fois l'affaire d'une à deux minutes au plus (1).

438. *De quelques applications spéciales du Gazhydromètre.*

Comme nous l'avons dit, le Gazhydromètre peut être employé dans tous les cas où l'on a besoin d'étudier un gaz ou un mélange de gaz.

Nous allons le montrer, en donnant une liste générale des actions chimiques où l'analyse des gaz est utile, et où, par conséquent, le Gazhydromètre rend de grands services. Nous indiquerons ensuite les dispositions nécessitées dans certaines de ces actions, par leur nature spéciale, ou par l'origine particulière des gaz dont on veut faire l'analyse.

(1) Il paraît inutile d'insister sur les menus détails; un seul, peut-être, mérite une mention. Au moment de rajuster le tube de caoutchouc, par lequel a coulé la soude, sur le robinet de lavage, il est bon de faire tomber quelques gouttes d'eau, du robinet, sur l'extrémité du tube, pour ne pas *manier* la soude en appuyant sur le caoutchouc.

459. *Liste des analyses où le Gazhydromètre est utile.*

1° *Essais de tous les carbonates.*

Carbonate de potasse (laboratoires, pharmacies, usines, etc.);	10 grammes	dégagent	1729	cent. cubes.
Carbonate de soude				
B. Anhydre (sel de soude).	10	—	2250	—
A. En cristaux.....	10	—	834	—
Carbonate de chaux.....	10	—	2386	—
Carbonate de magnésie.....	10	—	2840	—
Carbonate de baryte.....	10	—	1897	—
Carbonate de plomb.	10	—	895	—
Carbonate de cuivre				
A. Bleu $(CO^2)^2.(CuO)^2.HO$.	10	—	1381	—
B. Vert $CO^2.(CuO)^2.HO$...	10	—	1076	—

2° *Essais de tous les bicarbonates.*

Bicarbonate de soude $(CO^2)^2NaOHO$	10 gr.	dégagent	2840	cent. cubes.
Bicarbonate de potasse $(CO^2)^2KOHO$	10	—	2386	—

3° *Essais de tous les dérivés des carbonates ou bicarbonates.*

A. Alcalis préparés avec les deux genres de sels.
Potasse caustique, soude, chaux, etc., etc.
B. Mélanges naturels dont le principal élément est un carbonate.
Craies, pierres à chaux, marbres, marnes, ciments, etc., etc.
C. Mélanges industriels dont le principal élément est un carbonate.
Salins de betterave, de suint, de tartre, etc.
Soude brutes, sels de varech, etc.
Écumes de carbonatations, tourteaux de filtres presses, etc.
Plâtres, noir animal, cendres d'os, etc., etc.
Résidus de zinc carbonaté, céruse, etc., etc.

4° *Essais de tous les acides.* Leur *force réelle* est révélée le plus exactement par le volume d'acide carbonique qu'ils dégagent d'un excès de carbonate ou de bicarbonate.

A. Avec un excès de carbonate de chaux.

			gr.		
10 c. c.	acide	sulfurique	= 18.45	dégagent	4499 c. c.
10	—	azotique	= 15.30	—	2897
10	—	chlorhydrique	= 12.00	—	1584
10	—	acétique	= 10.64	—	2119
	—	tartrique	10.00	—	1590
	—	citrique	10.00	—	1867

B. Avec un excès de bicarbonate de soude (bien carbonaté).

			gr.		
10 c. c.	acide	sulfurique	= 18.45	dégagent	8998 c. c.
10	—	azotique	= 15.30	—	5794
10	—	chlorhydrique	= 12.00	—	3168
10	—	acétique	= 10.64	—	4238
	—	tartrique	10.00	—	3181
	—	citrique	10.00	—	3734

C. Par d'autres actions chimiques.

Par exemple, bouillis avec un excès d'acide sulfurique, 10 gr. acide oxalique dégagent 3795 c. c. (d'acide carbonique et d'oxyde de carbone).

5° *Essais des sels acides.*

Crèmes de tartre, tartres bruts.
Bisulfates de soude.
Sulfates d'alumine, aluns.
Oxymuriàtes d'étain, etc., etc.

6° *Essais d'un grand nombre de sels neutres.*

A. Sels organiques convertis en carbonates par calcination.
Acétates de soude, de chaux, tartres bruts, etc., etc.
B. Sels minéraux, ou autres, convertis en carbonates par le charbon ou d'autres actions chimiques.
Azotates, chlorates, etc.

7° *Essais des sulfures naturels ou artificiels* par le volume de gaz sulfhydrique qu'ils fournissent avec un acide.

8° *Essais des chlorures* par le volume d'acide chlorhydrique qu'ils dégagent avec un acide. (Il faut que le cylindre de caoutchouc soit bien sec intérieurement.)

Cette action est de nature à détériorer un peu l'instrument et à exiger de temps en temps le remplacement du caoutchouc.

Les bromures et iodures ont les mêmes inconvénients.

9° *Essais des métaux* par l'hydrogène qu'ils dégagent avec les acides étendus.

Les fers, fontes, aciers, les zincs, les étains, etc., peuvent être analysés de cette manière :
10 grammes de fer pur dégagent 4279 centimètres cubes.

10° *Essais des houilles, lignites, tourbes*, etc., par le gaz qu'ils dégagent à la chaleur rouge.

A. Au point de vue de la production du gaz d'éclairage.
B. Au point de vue de la chaleur qu'ils peuvent produire, la quantité de gaz étant un élément important de cette évaluation.

11° *Essais des corps* employés pour produire l'oxygène et, par suite, le chlore. Manganèse, chlorates, etc. (Méthode du chap. 449).

10 grammes de bioxyde de manganèse dégagent 745 cent. cubes.
10 — de chlorate de potasse — 2892 —

12° *Essais des corps* employés pour produire le protoxyde d'azote.

10 grammes d'azotate d'ammoniaque dégagent 1709 cent. cubes.

13° *Analyses des matières explosives.*

Poudre de guerre, de mines, de chasse, etc.
Nitro-glycérines, dynamites, pudrolithes, etc.
Fulmicoton, etc., etc.
Un essai préliminaire (dans le tube de fer) de la substance mêlée avec 4 à 10 fois son poids de sable fin, ou d'argile cuite finement pulvérisée, montre à quel mélange on doit s'arrêter avant de procéder à l'essai définitif dans le gazhydromètre.

14° *Analyses scientifiques.*

A. Dans les laboratoires. — Mélange d'acide carbonique et d'azote produit par les substances organiques, etc., etc.
B. Dans les hôpitaux. — Urines par le dégagement d'azote, etc., etc.
Gaz des voies intestinales, etc.

15° *Analyses de minéralogie et de géologie.*

Gaz des volcans, des sources d'eaux gazeuses, etc.

16° *Analyses des gaz dans les opérations industrielles.*

A. Gaz des hauts fourneaux, foyers de générateurs, etc.
B. Gaz des fours à chaux (dans les fabriques de sucre), etc., etc

17° *Essais des matières fermentescibles.*

A. Moûts de raisin, vins ordinaires, vins mousseux, etc., etc.
B. Fermentation des mélasses de canne, de betterave, etc,
C. Bières, cidres, etc., etc.

18° *Essais agricoles, engrais.*

On comprend que des analyses nombreuses et diverses, dont la liste qu'on vient de lire, bien que très-étendue, n'est pourtant pas complète, puissent exiger quelques dispositions spéciales. Voici les plus importantes :

460. *Pureté des réactifs.*

Les analyses des acides, ou des sels acides, peuvent être faites en traitant un poids très-exactement connu de ces acides par un excès de carbonate, ou de bicarbonate. Il est facile de se procurer des carbonates suffisamment purs, de potasse, de soude, de chaux. Il est très-facile aussi de se procurer des bicarbonates; mais, pour ces derniers, il est important de bien constater leur pureté ou, pour parler plus exactement, leur complète saturation.

En effet, supposons qu'on essaye 5 c. c. d'acide azotique avec un excès de bicarbonate de soude. Les 5 c. c., dont le poids est 7gr.65, peuvent dégager, avec du bicarbonate *pur*, en excès, 2897 c. c.

Mais si le sel employé est pris au hasard dans le commerce, il peut arriver qu'il ne soit pas parfaitement saturé, c'est-à-dire qu'il contienne une petite quanité de carbonate simple ou de sesquicarbonate, et il est facile de comprendre que le gaz carbonique, mis en liberté par l'acide azotique, ne passera pas tout entier dans le Gazhydromètre. Une partie des 2897 c. c. sera retenue par le sesquicarbonate pour achever de se saturer, et devenir bicarbonate, dans le flacon F. L'analyse serait ainsi très-fautive. Il est donc indispensable d'employer du bicarbonate bien saturé.

Le mieux est de faire dissoudre du bicarbonate commercial dans de l'eau sans dépasser + 55 degrés, et de laisser cristalliser par refroidissement. Les cristaux, séchés sous une cloche par l'acide sulfurique, sont très-purs.

461. D'ailleurs (il est important de le remarquer) les carbonates ou bicarbonates peuvent être remplacés par d'autres agents chimiques; il y en a beaucoup dont l'action sur les acides dégage un gaz, et il suffit, pour pouvoir utiliser l'un d'entre eux, de pouvoir compter sur la régularité du dégagement gazeux et sur l'uni-

formité de l'action. Ces conditions sont parfaitement remplies par l'emploi de certains métaux, le fer ou le zinc, par exemple. L'acide sulfurique étendu d'eau développe de l'hydrogène avec une grande régularité : son action est en outre parfaitement uniforme quand on a soin d'employer, pour les essais, le même fer ou le même zinc, en excès.

10 c. c. acide sulfurique	= 18gr.45	donnent	5013	c. c. d'hydrogène.
10 — chlorhydrique	= 12gr.00	—	1445	— —

Au lieu des métaux, on peut employer des sulfures, etc.

462. *Recueillissage des gaz des foyers de générateurs, et en général des gaz naturels.*

Les moyens de recueillir ces gaz sont bien connus : nous devons nous borner ici à constater les facilités particulières données par le Gazhydromètre; ces facilités résultent de l'équilibre constant de la pression supportée par le cylindre de caoutchouc et de la pression atmosphérique. Ces deux pressions étant égales, le plus léger excès, présenté par un gaz amené à l'orifice du cylindre, suffit pour lui permettre de pénétrer dans l'appareil jusqu'au gonflement complet. L'excès peut être d'*un millimètre d'eau*, circonstance qu'aucune autre méthode n'offrait auparavant.

Les gaz des fourneaux ou foyers peuvent être appelés par le ventilateur ou aspirateur le moins énergique, fixé au même tube. Une pompe aspirante et foulante convient très-bien.

463. Je donnerai maintenant quelques renseignements sur des analyses très-utiles pour les fabriques, quoique moins directement. Par exemple celle des eaux de rivière ou de puits dont on est forcé de faire usage.

Un des moyens les plus rapides d'obtenir une donnée exacte sur la valeur des eaux, est celui de l'Hydrotimétrie.

464. *Hydrotimétrie.* — L'analyse hydrotimétrique (1) fait con-

(1) Le lecteur trouvera la méthode hydrométrique présentée avec des modifications; j'espère que les auteurs, MM. Boutron et Boudet, m'approuveront d'avoir donné à leur méthode une forme plus simple et n'exigeant aucun appareil particulier.

naître une des propriétés les plus caractéristiques des eaux, celle de se mêler avec le savon sans le décomposer ou en le décomposant. On peut dire que la quantité de savon décomposée est en proportion de la mauvaise qualité des eaux. Voici comment il faut l'entendre :

Le savon doit d'abord être soigneusement défini : on prend le savon dit de Marseille, c'est-à-dire le savon fait avec de l'huile d'olive et de la soude, ce qui donne :

Acides gras	63.8
Soude, NaO	6.2
Eau	30.0
	100.0

100 grammes de ce savon dissous à 1000 c. c. forment une solution dont 1 c. c. contient évidemment 0gr.100 de savon, et, par suite, 0gr.0062 de soude, NaO.

Les auteurs du procédé prennent pour *degré hydrotimétrique*, le pouvoir, pour 1 litre d'eau, de décomposer 0gr.100 de ce savon, ou, comme on le comprend, de tout autre savon contenant la même quantité de soude, NaO, c'est-à-dire 0gr.0062. C'est cette quantité de soude qui décompose les sels calcaires (magnésiens, etc.), dont l'eau est chargée : les acides gras, quels qu'ils soient, sont toujours précipités d'après elle.

Si l'on traite 100 c. c. d'eau par la dissolution dont il s'agit, chaque centimètre cube de cette liqueur, décomposé par l'eau, représente 10 degrés hydrotimétriques (la quantité d'eau étant le 1/10 du litre). Chaque dixième de centimètre cube représente 1 degré.

Il n'est pas nécessaire d'employer ce volume de 100 c. c., il suffit parfaitement de la moitié ou 50 c. c. Pour garder le même rapport entre l'eau et la solution de savon, il faut composer cette dernière avec moitié moins de savon, c'est-à-dire 50 grammes, ou pour mettre le doigt sur le point essentiel, avec une quantité de savon renfermant juste 3gr.100 de soude, NaO, moitié de 6gr.200.

3gr.100 représentent juste 1 équivalent chimique de NaO, exprimé en décigrammes; il faut donc faire la dissolution avec 50 grammes

de savon environ, avec le nombre de grammes renfermant cette quantité, de manière que 2 c. c. de la dissolution soient exactement neutralisés par 1 c. c. d'acide sulfurique à 98 grammes dans 1000 c. c. (49 est l'équivalent de SO^3HO, et $2 \times 49 = 98$).

Ainsi 50 c. c. d'eau mêlés avec la dissolution de savon ainsi préparée, comptent autant de degrés hydrotimétriques qu'ils peuvent décomposer de dixièmes de centimètre cube de cette dissolution. Tous les laboratoires, je parle de ceux des fabricants, ont les instruments nécessaires : 1° un flacon à l'émeri de 100 à 150 c. c. pour recevoir les 50 c. c. d'eau à analyser; 2° une pipette de 50 c. c. pour mesurer les 50 c. c.; 3° une pipette de 5 c. c. divisés en dixièmes pour verser la solution de savon; 4° un flacon de 1 à 2 litres contenant la dissolution de savon. *Il n'est pas besoin de la moindre pièce spéciale.*

A quel signe juge-t-on l'opération terminée? Rien de plus simple. Tant que l'eau peut décomposer du savon, elle donne un précipité calcaire en flocons blancs, et les sels de chaux qu'elle contenait deviennent ainsi des sels de soude.

$$SO^3CaO + A\ (\text{acides gras}).NaO = A.CaO + SO^3.NaO$$

Tout le savon de soude est décomposé, sans pouvoir par conséquent la rendre mousseuse; mais aussitôt la décomposition des sels calcaires achevée, le plus petit excès du savon de soude, une goutte, lui communique une viscosité suffisante pour retenir les bulles d'air après agitation, et se montrer fortement mousseuse. A ce signe, on est sûr d'avoir fini l'analyse.

La dissolution de savon, faite avec de l'eau seule, ne pourrait être conservée longtemps : on la prépare avec de l'alcool; les auteurs recommandent l'emploi d'une quantité d'alcool à 90 c., telle que la solution titrée contienne à peu près 50 pour 100 d'alcool absolu. 530 à 540 c. c. d'alcool à 90 c. sont ainsi nécessaires pour former 1 litre de dissolution.

465. Je dois ici faire une remarque importante. Les eaux naturelles peuvent contenir une assez forte proportion de sels calcaires

(ou magnésiens) sans être capables de décomposer immédiatement la dissolution de savon. Je citerai, par exemple, l'un des sels dont les eaux sont presque toujours chargées, le sulfate de chaux : 1 litre d'eau distillée a reçu des doses de sulfate de plus en plus fortes, et a reçu 50 c. c. d'une solution de 20 grammes de savon blanc dans de l'eau distillée, au volume de 1 litre. On a observé :

Doses du sulfate $SO^3.CaO$.	Effets produits par les 50 c. c. d'eau de savon blanc.
gr. 0.117	Pas le moindre grumeau et seulement l'opalescence.
0.234	— — —
0.351	— — —
0.468	— opalescence un peu plus forte.
0.585	Précipité léger, opalescence légère.
0.702	— abondant, liqueur à peu près limpide.
0.819	— très-abondant, liqueur tout à fait limpide.

Les autres sels de chaux donnent des résultats analogues. On peut donc fixer un maximum du poids de ces sels, qui peut exister dans une eau *qui ne renferme pas d'autres sels*, à peu près aux chiffres suivants :

	gr.	
Sulfate de chaux anhydre.....	0.580	par litre.
Chlorure de calcium.....	0.390	—
Azotate de chaux.....	0.600	—

J'ai fait connaître ces résultats en août 1850 (1).

C'est par une cause analogue que les sels de baryte exigent pour leur décomposition plus de liqueur que les sels de chaux.

Une solution de CaCl à $0^{gr}.250$ par litre, demande..... $3^{cc}.4$
Une solution de $BaO.AzO^5$ à $0^{gr},585$ par litre, demande.. $3^{cc}.6$

466. Mais ce qui ôte à la méthode hydrotimétrique la plus grande partie de sa valeur, c'est l'ignorance où elle laisse des autres éléments des eaux, de ceux qui ont le plus d'action sur la santé; c'est-à-dire des matières organiques.

L'eau de Saint-Laurent, au Havre, marque 40 degrés hydroti-

(1) *Mémoires de l'Académie de Reims*, XII, 267.

métriques. On pourrait la croire très-inférieure à l'eau de la Seine, qui ne marque pas plus de 18 à 20 degrés. Ce serait une grande erreur, car cette dernière contient des matières organiques de mauvaise nature, dont l'eau de Saint-Laurent est dépourvue.

On a été jusqu'à dire, à ce point de vue : Le degré hydrotimétrique est en raison directe de la qualité. Mais l'auteur s'est permis là une bien mauvaise plaisanterie (1). Une eau chargée de sulfate de chaux, sans la moindre trace de matières organiques, est mauvaise à tous les points de vue : santé, emploi dans les générateurs, dans les chaudières d'évaporation, etc.

ANALYSE DES EAUX POUR L'EMPLOI DANS LES CHAUDIÈRES A VAPEUR

467. Cette analyse des eaux demande une détermination exacte du poids total des sels et matières solubles qu'elles contiennent. Voici la marche à suivre :

Un ballon de 400 à 1000 c. c., le plus léger possible (on enlève la bague et on fond les bords de la cassure à la lampe), est pesé avec le plus grand soin au milligramme; on adapte au col un bouchon de liége fin dans lequel on fixe un petit crochet en fil de cuivre pour suspendre le ballon au fléau d'une balance. On verse dans le ballon à peu près moitié de sa capacité d'eau à évaporer, par exemple 200 à 400 c. c. mesurés soigneusement; on place le ballon sur un petit fourneau à gaz, avec le triangle et la rondelle métallique nécessaires, et l'on maintient son col incliné d'environ 45 degrés, en le serrant dans la pince d'un support en bois. On place à une hauteur convenable un flacon de 4 à 12 litres, tubulé à sa partie inférieure, et disposé en vase de Mariotte. La tubulure est occupée par un bouchon et un robinet auquel on ajuste, avec un bout de caoutchouc, un tube de verre destiné à conduire l'eau jusqu'au centre du ballon pendant toute la durée de l'ébullition. En ouvrant

(1) *Comptes rendus*, LVIII, 735.

le robinet convenablement (il suffit de cinq ou six minutes, non continues, pour le régler), l'eau du flacon, gradué sur verre, s'écoule avec une vitesse égale à celle de l'évaporation. L'appareil fonctionne pendant de longues heures sans demander une surveillance de plus d'un instant, d'heure en heure. Lorsqu'on a fait évaporer les 5, 10, 15 litres jugés nécessaires (je conseille au moins 5), on ferme le robinet, et l'on s'occupe de terminer l'évaporation en prenant le col du ballon dans une pince de bois à la main, activant la flamme, et entretenant une ébullition rapide en faisant tourner l'eau assez vivement. On peut ainsi terminer l'opération en un quart d'heure. A la fin, des précautions spéciales sont nécessaires. Veut-on conserver les sels de l'eau avec leur composition précise, c'est-à-dire à l'état d'hydratation, que certains d'entre eux présentent à 100, à 120 degrés, etc.? on termine l'évaporation, non plus sur la flamme, mais en plongeant le ballon dans un bain d'eau pure, ou salée, donnant 100, 120 degrés, etc.; on dirige dans le ballon, pendant tout son séjour au milieu de ce bain, un courant d'air par un tube de verre ajusté sur le soufflet de la lampe d'émailleur, et on le pèse de temps en temps avec le bouchon jusqu'à ce que son poids soit immuable. Pour cela, on y ajuste, au moment de le sortir du bain, pour éviter l'eau que les sels auraient le pouvoir de reprendre à l'atmosphère, pendant leur refroidissement, un deuxième bouchon de caoutchouc, traversé par un petit tube de verre lié à une éprouvette de dessiccation. On laisse refroidir dans cette condition, où l'air ne peut rentrer dans le ballon sans être parfaitement sec, et, aussitôt le ballon refroidi, on enlève le bouchon de caoutchouc pour le remplacer lestement par celui de liége à crochet.

On pèse le ballon, et il est clair que l'augmentation de son poids représente exactement le poids des sels contenus dans 5, 10, 15 litres d'eau, mesurés avec la composition de certains d'entre eux à 100, 120 degrés, etc., et avec des *matières organiques inaltérées*, car à ces températures, aucune matière organique n'est profondément décomposée.

468. La mesure prise de cette manière, on en peut déduire

une deuxième très-utile pour l'industrie, celle de la *quantité des dépôts ou incrustations formés par les eaux dans les générateurs.*

Il est bien facile de comprendre que l'eau évaporée dans un ballon de verre, même sous la pression atmosphériqne, forme des dépôts identiques, ou à bien peu près, à ceux qu'elle produit dans un générateur. Si après l'évaporation à siccité, on reprend les sels dont nous avons déterminé le poids total dans l'article précédent, au moyen d'une petite quantité d'eau distillée, nous les séparerons en une *partie soluble*, sels alcalins de potasse et soude avec une petite quantité de sels calcaires, etc., et une *partie insoluble* de sels de chaux, magnésie, silice, etc. Il suffit, pour connaître le poids de ces deux parties :

1° De jeter sur un filtre tout ce qu'une petite quantité d'eau distillée, 100 grammes environ, peut entraîner après chauffage dans le ballon. 2° De laver quatre ou cinq fois le ballon avec 50 grammes environ d'eau pure, et de passer ces lavages sur le même filtre. On le dessèche à la fin, et on le pèse exactement. Ceci exige deux opérations. On le sèche à 100 degrés; on fait tomber les sels insolubles sur un papier glacé bien lisse : on brûle le filtre, avec le peu de sels adhérents, dans un creuset de platine. On fait tomber les sels du papier lisse dans le creuset; on chauffe doucement, et, après refroidissement, on pèse le tout. On a le poids exact des sels insolubles en déduisant la cendre du filtre, et, sauf ce qui reste adhérent aux parois du ballon. Cette portion est évaluée facilement en pesant le ballon desséché à 100, 120 degrés, par le courant d'air, et déduisant le poids du ballon avant l'analyse. Les deux poids réunis donnent le poids des sels insolubles ou *à très-peu près* celui des dépôts ou incrustations que l'on aurait à craindre dans les générateurs. Non-seulement on a le poids, mais on a l'aspect de ces dépôts, et un aperçu de la dureté qu'ils peuvent offrir.

469. On peut doser une partie des matières organiques dans les eaux par le sesquichlorure de fer. On remplit d'eau un grand flacon jaugé d'environ 25 litres, tubulé près de son fond, et muni d'un robinet en verre : on ajoute la quantité convenable de solution de

chlorure au 1/50. En quelques minutes se produisent des flocons assez lourds pour occuper rapidement le fond du vase. On fait écouler l'eau limpide. On renouvelle cette opération quatre fois pour agir sur 100 litres d'eau. Le dépôt, traité par une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique, abandonne l'oxyde libre, et on arrive à un composé renfermant 1.5 d'azote pour 100, représentant à peu près 40 de matière organique. Le poids de ce dépôt varie de 0gr.094 à 0.131 par litre. Il a été trouvé formé de :

Matière organique.....	4.8	21.33
Oxyde combiné.....	17.5	78.67
Oxyde hydraté libre.....	77.5	»
	100.0	100.00

La matière organique est de couleur brune, soluble dans la potasse caustique; elle contient 3 à 3.5 d'azote pour 100. Il est très-difficile de l'isoler, même par le sulfhydrate d'ammoniaque. Elle est unie dans les eaux communes avec l'oxyde de fer, et en la précipitant par les cristaux, elle retient du fer. C'est vraisemblablement de l'acide *apocrénique* (1).

470. Revenons maintenant à certaines analyses dont l'importance est moins grande pour la fabrication, mais dont il est parfois nécessaire de s'occuper ou qui offrent de l'intérêt pour l'étude du sucre.

471. Il peut être utile de mesurer l'ensemble des matières organiques précipitables par l'acétate basique de plomb. Cette recherche est surtout intéressante pour les jus. On peut se servir du dépôt donné par l'essai saccharimétrique (§ 354). On lave ce dépôt à l'eau tiède jusqu'à ce que la liqueur passe exempte de plomb, décelé par HS. On délaye le filtre tout humide dans 100 c. c. d'eau, et on le sature de HS gazeux. De blanc le précipité devient noir. Quand la liqueur fortement secouée avec son atmosphère sulfhydrique n'absorbe plus de gaz et conserve l'odeur fétide du gaz, on filtre; on

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [4], III, 213.

fait évaporer la liqueur filtrée au bain-marie, et quand la capsule ne perd plus de son poids, on note le dernier poids de cette capsule avec le résidu sec. On déduit le poids de la capsule vide; la différence est la matière organique précipitable par l'oxyde de plomb.

472. *Recherche et dosage des matières azotées.* — Ces matières n'ont pas offert jusqu'à présent une importance bien grande; je dois pourtant signaler l'utilité d'une méthode prompte et sûre pour les isoler et en faire le dosage. Cette méthode n'est pas encore connue; nous verrons dans le deuxième volume la marche suivie pour isoler la penthydrazadine (bétaïne). Je renverrai aux *Traités de chimie* pour le surplus.

Ce qu'il y a de plus important dans le rôle chimique de ces matières, c'est la formation, d'une part, de l'ammoniaque et d'un *résidu* acide sous l'influence des alcalis, résidu qui se combine à ces alcalis, à la chaux notamment; et d'autre part, celle de l'acide azotique dont elles peuvent être la source, très-indirectement. A ce point de vue, la détermination de leur azote est l'analyse essentielle : On peut la faire, en transformant cet azote en ammoniaque et dosant l'alcali volatil par les méthodes connues, toutes décrites avec détail dans les *Traités d'analyse*.

473. Une analyse utile est celle des *azotates* contenus dans les betteraves, et par suite dans les sirops, les sucres et les mélasses; la mauvaise influence de ces sels doit les faire éviter, dans les eaux de la fabrique et dans les engrais, où il est bon de les découvrir et de les mesurer.

Dans ces derniers, trouver les azotates est en général chose très-facile : on les aperçoit en grains cristallins et on peut les isoler avec une petite pince. Leur nature est établie soit en faisant tomber un peu de ces grains sur un charbon plat bien allumé, où ils fondent avec une déflagration vive à cause de l'oxygène subitement dégagé, soit en les introduisant dans un tube d'essais, après les avoir pulvérisés et mêlés avec un égal volume de limaille de cuivre. On verse

dans le tube assez d'acide sulfurique à 84 degrés (densimétriques) pour baigner tout le mélange et on chauffe très-doucement, ce qui dégage l'acide azotique d'abord, puis, sous l'action du cuivre, une grande quantité de vapeurs rouges. Les deux caractères ne laissent aucun doute.

Il est plus difficile de trouver et, surtout, de mesurer les azotates dans les betteraves, sirops, etc., ou dans les eaux des puits, sources, etc., employées à la fabrication.

Voici les meilleurs moyens connus jusqu'à présent :

1° Il faut d'abord isoler le plus possible la partie saline où l'azotate doit être cherché ; s'il s'agit d'une eau naturelle, on enlève les chlorures en ajoutant avec précaution du sulfate d'argent sans excès notable. On fait évaporer, après avoir séparé le chlorure d'argent, et le résidu sec est bon pour l'essai dont nous allons parler.

S'il s'agit d'un sirop, sucre, mélasse, etc., on fait sécher le sirop au bain-marie, ce qui n'est pas nécessaire pour le sucre ou la mélasse. On traite le produit par 6 ou 8 fois son volume d'alcool, de 85 à 90 centièmes au plus, en agitant fortement dans un flacon à l'émeri. On répète ce lavage jusqu'à ce que l'alcool, peu coloré d'abord, ne le soit plus du tout et ne laisse aucun résidu par évaporation dans un verre de montre. On réunit les liquides alcooliques, on y ajoute au besoin un peu de sulfate d'argent et, après avoir filtré, on fait évaporer à sec. Le résidu contient les azotates presque isolés, et l'on peut procéder à l'essai :

On met ce résidu dans un verre à expérience et on le noie dans un volume décuple d'acide sulfurique pur à 84 degrés (densimétriques). L'acide azotique mis en liberté s'unit à l'acide sulfurique en excès et forme un composé dont la plus faible trace colore une dissolution de sulfate de fer en rose, ou en violet de plus en plus foncé si la trace est considérable. La dissolution ferreuse doit être récente et bien préparée. Le fer doit être à l'état de protoxyde, ce dont on s'assure en faisant dissoudre dans la liqueur 1 ou 2 grammes de zinc au moment de l'essai. On verse doucement cette dissolution d'un vert pâle sur l'acide sulfurique où l'azotate présumé

vient d'être noyé; en coulant sur les parois du verre, elle surnage l'acide et ne s'y mêle pas. Presque aussitôt, s'il existe de l'azotate dans la matière d'essai, une couche rose paraît dans la solution ferreuse près de la surface de contact avec l'acide; elle est distincte surtout lorsqu'on place l'œil au niveau de cette surface. Aucun caractère n'est plus sensible.

Au lieu de sulfate ferreux, on peut faire couler une solution très-étendue d'acide sulfindigotique; la couleur bleue de cet acide disparaît près de la surface de contact. Ce caractère est moins net.

474. Quand on a bien reconnu l'azotate, si l'on veut le mesurer, le mieux est de recourir à la méthode recommandée par Liebig et surtout par Boussingault qui en a précisé les conditions avec une extrême habileté.

On fait usage d'une petite cornue tubulée, bouchée à l'émeri (D, fig. 58), on y introduit à l'aide d'un entonnoir dont le bec soit

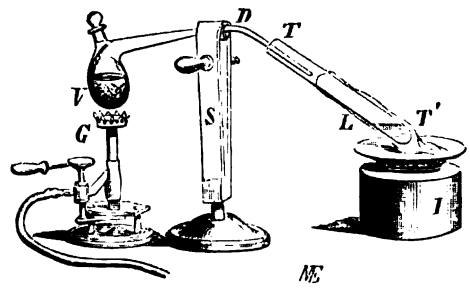

Fig. 58.

le plus large possible, d'abord du verre concassé, à moitié de sa capacité, puis 1 gramme de bioxyde de manganèse, la matière à analyser, et 10 ou 15 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième. On met le bouchon dans la tubulure et on fait entrer le bec T dans un tube d'essai TT' entouré d'un linge sur lequel on fait couler de l'eau froide goutte à goutte. On chauffe alors très-doucement la cornue pour vaporiser l'acide azotique dans le tube. Dès qu'on a obtenu 2 centimètres cubes par condensation, on écarte la

lampe, on introduit 2 centimètres cubes d'eau dans la cornue, on referme et on chauffe; cela doit être répété une ou deux fois.

Le tube contient tout l'acide azotique de la substance analysée. Pour mesurer cet acide on verse dans le tube 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique pur, on fait chauffer et on ajoute de la dissolution sulfindigotique jusqu'à ce que, malgré l'ébullition, la couleur du liquide reste verte, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il existe un petit excès de cette liqueur dont la couleur bleue forme du vert avec la partie décolorée par l'acide chlorazotique, non pas absolument, mais en laissant un produit jaune. Une seule goutte en excès donne la nuance verte; il est donc facile de mesurer la quantité de liqueur employée et passée du bleu au jaune. Cette quantité donne celle de l'acide azotique par une simple multiplication du coefficient fixé d'avance avec une dose connue d'acide azotique.

478. Voici la marche tracée par Boussingault :

Préparation de la liqueur sulfindigotique. — On fait digérer 50 grammes de bon indigo très-finement pulvérisé, dans 1 litre d'eau à + 40 degrés; vingt-quatre heures après, on renouvelle cette eau et on le fait jusqu'à ce que la dernière eau soit incolore. On fait sécher l'indigo et on le lave à l'éther par la méthode et dans l'appareil décrits pour le tannin (§ 485). L'éther coule d'abord rougeâtre, puis peu à peu bleu clair. On démonte l'appareil, on fait évaporer le peu d'éther dont l'indigo est imprégné, et on peut alors s'en servir. Il est délayé dans un flacon à l'émeri bien sec, avec cinq fois son poids d'acide sulfurique fumant : on maintient ce flacon entre + 50 et 60 degrés pendant deux ou trois jours, ce qui convient pour obtenir un acide visqueux soluble dans l'eau sans résidu. Les solutions destinées à l'analyse azotique doivent être formées de 200 gouttes d'acide pour 100 centimètres cubes, ou du dixième de cette quantité lorsqu'on doit mesurer des *traces* d'acide.

On titre ces liqueurs avec de l'azotate de potasse bien pur : 10 grammes dans 1000 centimètres cubes pour la première et seulement 1 gramme dans le même volume pour la deuxième. Dans un

tube d'essai on introduit avec une pipette, divisée en dixièmes de centimètre cube, 2 ou 3 centimètres cubes de la première liqueur, par exemple; ce qui donne 20 ou 30 milligrammes d'azotate : on ajoute un demi-centimètre cube d'acide chlorhydrique pur (1), on fait tomber quelques dixièmes de centimètres cubes de liqueur sulfindigotique bien mesurés et on chauffe à bouillir. Même avant ce point cette liqueur se décolore; on en ajoute à mesure du chauffage, assez pour suivre la décoloration et même tenir un petit excès reconnaissable à la teinte verte. Lorsqu'une ébullition de plusieurs minutes ne donne pas la nuance jaune, on observe le nombre de divisions d'azotate employé, par exemple 6.1 c.c., et l'on sait que 6.1 c.c. de liqueur correspondent à 2 ou 3 c.c. de solution d'azotate, c'est-à-dire à 20 ou à 30 milligrammes de ce sel. On a donc pour 10 milligrammes d'azotate $\frac{61}{2}$ ou $\frac{61}{3}$, soit 3.05 c.c. ou 2.03 c.c. de liqueur sulfindigotique. Pour 1 c.c. de cette liqueur, il existe $\frac{10}{3.05}$ ou $\frac{10}{2.03}$ d'azotate de potasse dans les liquides analysés (2).

L'oxyde de manganèse est ajouté pour oxyder les matières organiques de préférence à l'acide azotique étendu. Les essais de Boussingault lui ont prouvé cette préférence que ma Théorie fait prévoir comme résultant de la densité de l'oxygène, bien plus grande dans le bioxyde que dans l'acide azotique. On peut se servir de bichromate.

476. Beaucoup d'autres chimistes ont proposé des méthodes plus ou moins analogues à celle de Liebig et Boussingault. Par exemple au lieu de faire agir l'acide chlorazotique sur l'indigo, combiné à l'acide sulfurique, on a proposé de le chauffer au contact d'une lame d'or dont la partie dissoute, connue par la diffé-

(1) Cet acide est l'acide pur du commerce soumis à l'ébullition jusqu'à distillation d'un tiers du volume, à peu près. On est sûr ainsi de n'y trouver aucune trace azotique.

(2) *Chimie agricole*, II, 244.

rence du poids de la lame avant et après l'expérience, permettrait de mesurer l'azotate par l'équation :

$$Au^2 + 3\,AzO^5.KO + 6\,HCl = Au^2Cl^3 + 3\,KCl + 6\,HO + 3\,AzO^4$$

d'après laquelle 198 d'or dissous représenteraient 303 d'azotate (1). Mais l'acide chlorazotique formé peut être AzO^3Cl^2 ou AzO^4Cl, ce qui ôte à la méthode toute certitude de précision. Un autre chimiste transforme l'acide azotique en bioxyde d'azote par le FeCl acide, pour le dégager de la masse, et ramène ce bioxyde à l'état d'acide azotique pour le doser par neutralisation (2). Un autre transforme le bioxyde produit par la même action en ammoniaque et dose cet alcali par neutralisation (3). Enfin dans ces derniers temps on a simplifié ces méthodes en transformant immédiatement l'acide des azotates en ammoniaque, par l'hydrogène, *à l'état liquide* (dit *naissant*), soit en produisant cet hydrogène par le zinc et l'acide sulfurique, soit en le faisant *naître* par l'amalgame de sodium. On dose l'ammoniaque à l'état de chlorure double de platine. 1 d'azotate de potasse est évalué ainsi par 2.208 de chlorure. Je ne crois pas nécessaire d'insister sur cette dernière méthode. (On trouvera de grands détails dans le *Chem. Centralblatt*, p. 657 et 833, année 1861.)

477. L'analyse des chlorures par les liqueurs d'argent expose à une erreur contre laquelle on doit se tenir en garde.

Il s'agit, par exemple, de titrer un acide chlorhydrique (pur, du commerce), D = 1.1861.

1 c.c. de cet acide est précipité par une solution d'argent ($AgO.AzO^5$) dont il faut 273 divisions jusqu'au moment où aucun nuage ne se montre plus.

On croirait l'essai très-régulier; mais si l'on ajoute un peu d'eau salée, NaCl, on voit se produire un abondant précipité, ce qui prouve l'existence d'un excès d'argent.

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LXVIII, 508.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XL, 479.
(3) *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLVI, 320.

Si l'on prend la précaution de filtrer avant d'ajouter le NaCl, on peut mesurer l'erreur, on trouve :

ClAg fourni (en apparence) par les 273 divisions....	1.056
ClAg précipité par le sel.....	0.189
ClAg réellement précipité par 273.....	0.867 (1)

Les 273 divisions correspondaient à 1.056, ClAg.
En réalité, l'acide n'en donnait que 0.867.

L'erreur eût été $\frac{189}{1056} = \frac{1}{5.6}$

L'acide contient réellement... 0.1402 HCl en équivalents... 1

Et par suite $\frac{0.7159}{1.1861}$ HO — 6.81

5 c.c. d'acide ont été mis à 50 c.c. avec de l'eau.

1° $5^{cc} = 1^{cc}$ acide du commerce ont reçu 218 divisions de liqueur d'argent, c'était trop; il a fallu verser 39 de liqueur décime NaCl.
2° $5^{cc} = 1^{cc}$ ont reçu 210, c'était trop; il a fallu 13 liq. décime.
3° $5^{cc} = 1^{cc}$ ont reçu 207, c'était trop; il a fallu 2 liq. décime.
4° $5^{cc} = 1^{cc}$ versés dans 1^{cc} ammoniaque, 2^{cc} ac. azotique } ont reçu 206 divisions.
(Il n'y a pas eu ensuite le moindre nuage. — Pas de liqueur décime.)
5° $5^{cc} = 1^{cc}$ mêlés avec 1^{cc} ammoniaque, reçoivent 263 divisions et *précipitent encore.*

La présence d'un sel ammoniacal, *autre que le chlorhydrate,* paraît suffire à éviter l'erreur occasionnée par l'emploi d'une liqueur d'argent *très-peu acide.*

Beaucoup d'autres moyens ont été proposés. L'un des meilleurs est l'emploi du bichromate de potasse qui donne du chromate d'argent d'une couleur brun rouge, aussitôt la dernière parcelle de chlorure séparée.

478. La *recherche du fer* dans le sucre a de l'importance pour le raffinage à cause du goût communiqué par des traces d'oxyde de

(1) Les deux chlorures bien fondus, mais grisâtres, refondus avec un peu de $HCl.H^3Az$, sont redevenus très-incolores.

fer. Il est facile de le trouver dans les cendres; on les dissout dans une petite quantité d'eau, on ajoute assez d'acide chlorhydrique pour donner le rouge au papier de tournesol, et on fait tomber dans la dissolution une goutte de sulfocyanure de potassium. La coloration rouge sang, bien connue, paraît à l'instant lorsque le sucre renferme du fer soluble. C'est presque le seul réactif dont le sucre ne paralyse point l'effet. Si cette coloration est faible, on verse le liquide dans un tube, et on regarde au travers de la longue colonne ainsi produite. Le tannin produit une coloration bleu noir.

MESURE DE LA PUISSANCE DÉCOLORANTE DES NOIRS

479. Cette question est importante : le prix d'un noir animal est en raison de cette puissance, presque exclusivement. Il est bon de pouvoir la mesurer avec le plus de rapidité possible.

La grosseur du grain a, comme on le sait, une influence très-grande. Le même noir pris en gros grain, ou en poussière fine, n'est pas à beaucoup près aussi décolorant dans le premier cas que dans le second. Aussi convient-il pour les noirs de *même genre* de les comparer au même état de division, ce qui est facile à faire en les passant isolément sur trois mêmes tamis.

Les grains rendus uniformes, on détermine leur puissance colorante par deux méthodes différentes : l'une directe, consiste à évaluer la décoloration produite par un poids donné de grain; l'autre indirecte, est fondée sur un rapport constant entre la puissance décolorante proprement dite et le *pouvoir absorbant* pour les alcalis, et en particulier pour la chaux. Corenwinder, habile chimiste et habile fabricant, a conseillé cette seconde méthode en 1857.

480. 1re *méthode.* — Mesure directe de la puissance décolorante. En général le noir est employé en fabrique à décolorer des sirops dont la couleur est due aux produits de la chaleur sur le sucre, désignés dans leur ensemble par le nom de *caramel* (§ 14); on doit donc prendre pour type de matière colorante le caramel

même et préparer ce corps complexe avec les soins que je vais indiquer : on chauffe 500 grammes de sucre candi pulvérisé, logé dans une cornue de verre placée dans un bain d'huile, environ pendant deux heures ; ce temps doit être employé à monter régulièrement jusqu'à + 210 degrés environ, jusqu'à ce que la matière commence à produire du gaz. On laisse refroidir, et le caramel type est obtenu. Il se dissout complétement dans l'eau distillée, ne laisse aucun dépôt insoluble appréciable et ne réduit plus la liqueur de Trommer, circonstance à noter lorsqu'on le destine à l'essai des caramels eux-mêmes, essai dont nous parlerons tout à l'heure.

Pour l'analyse des sucres colorés, des sirops, mélasses, etc., le caramel type est dissous dans l'eau à la dose de 2 ou 3 grammes par litre, poids mesuré avec précision. La liqueur brune ainsi obtenue sert de base aux analyses dont voici les exemples :

A. *Détermination de la puissance d'un noir.* — Si ce noir est fin, on pèse 5 à 10 grammes (au milligramme) et on les fait tomber dans une fiole ou un flacon de 200 centimètres cubes au moins, à l'aide d'un entonnoir de verre. On fait couler ensuite dans la fiole 100 centimètres cubes de la solution de caramel, mesurés avec une pipette graduée. On agite fortement pour bien mêler et on laisse le mélange à lui-même pendant une heure, mais en secouant trois fois de quart d'heure en quart d'heure. On filtre alors le liquide dans une autre fiole pour l'examiner dans un colorimètre.

Il existe aujourd'hui plusieurs instruments de ce genre : depuis Houton-Labillardière à qui l'on doit la première idée de comparer les intensités de deux colorations (produites par une même couleur), au moyen des deux colonnes de liquides nécessaires pour offrir aux yeux la même intensité, de nombreux perfectionnements ont été réalisés.

Voici le colorimètre construit par Duboscq :

Deux cylindres de verre A A′ (fig. 59), à fond fixe et transparent, reçoivent les deux liquides à comparer. Dans chacun d'eux plonge un tube de verre B B′, fermé en bas par un disque à faces parallèles

et rempli du même liquide. Les tubes T peuvent être élevés de leur longueur au moyen des anneaux métalliques qui les supportent et d'une tige glissant dans la rainure de la planche verticale. Une vis de pression permet d'arrêter chaque tige à la hauteur voulue. On

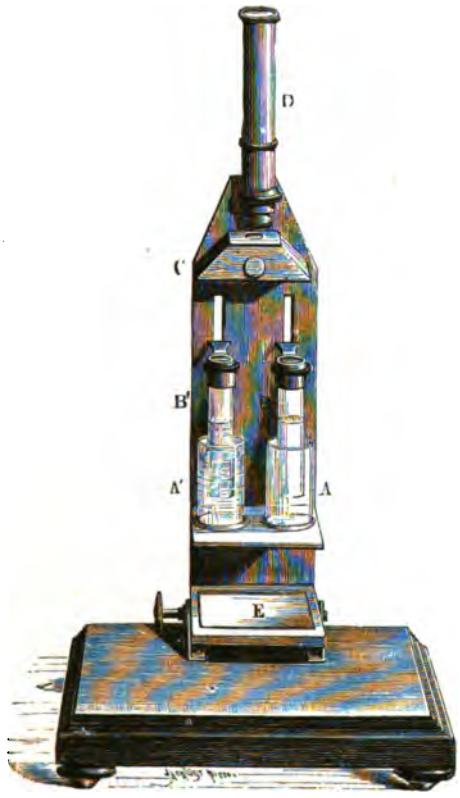

Fig. 59.

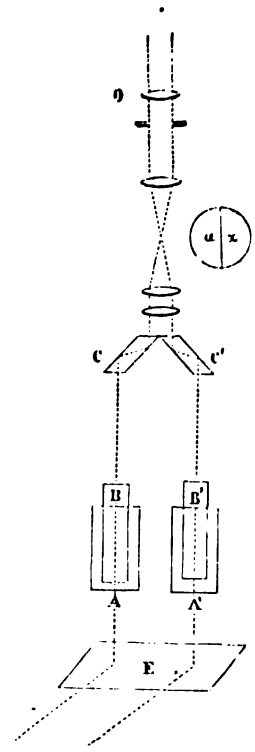

Fig. 60.

peut ainsi donner à chaque liquide une *épaisseur* différente de manière à obtenir par la lumière (du soleil, ou des nuées, ou d'une lampe, etc.) réfléchie sur la glace mobile E, deux images de même intensité rendues transparentes.

Ce résultat est obtenu par les deux prismes CC' (fig. 60) où deux réflexions totales rapprochent les faisceaux et en produisent une juxtaposition, $a\,x$, comme la plaque à deux rotations de Soleil.

Quand les deux demi-disques offrent la même intensité, il est clair que la hauteur des colonnes liquides $A + B$, $A' + B'$, est en raison inverse de l'*intensité de puissance colorante par unité* de hauteur. Si $A + B$ est pris pour unité, on a :

$$A + B : A' + B' :: x : 1$$

x étant l'intensité de la puissance colorante du liquide à essayer.

La puissance d'un noir est évidemment proportionnelle aux hauteurs $A' + B'$, pour un même poids.

481. B. *Mesure de la quantité de matière colorante dans deux sucres.* — Cette quantité est en raison inverse des mêmes hauteurs.

482. 2° *méthode ou méthode indirecte par le pouvoir absorbant.* — Corenwinder estime ce pouvoir sur le sucrate de chaux. Le noir qui absorbe le plus « est sans contredit le plus favorable » pour le consommateur, celui auquel il doit donner la préfé- » rence ».

Le sucrate est préparé en faisant dissoudre 125 grammes de sucre blanc dans de l'eau, 600 à 800 grammes, ajoutant 15 à 20 grammes de chaux vive, préalablement *éteinte*, faisant bouillir cinq minutes, laissant refroidir et complétant le volume de 1 litre ou 1000 centimètres cubes.

Ce sucrate est employé à raison de 100 centimètres cubes, mesurés avec la pipette, pour 50 grammes de noir examiné. On emploie encore une fiole, ou flacon, de 200 centimètres cubes et on laisse une heure en contact avec agitation de quart d'heure en quart d'heure. Au bout de ce temps, une partie du sucrate est absorbée; c'est cette partie dont on doit chercher la mesure.

Il suffit pour l'obtenir de mesurer d'abord le volume d'un acide titré nécessaire pour neutraliser 100 centimètres cubes de sucrate, et de mesurer le volume du même acide nécessaire pour neutraliser le même volume de sucrate après une heure de contact avec le noir. Ce dernier devant être filtré ne peut permettre de conserver

100 centimètres cubes, on en prend 50 seulement et on multiplie le chiffre d'acide par 2.

On prépare l'acide avec de l'acide sulfurique concentré, 20 grammes au volume de 1 litre. Le mieux est de le titrer par les moyens connus (voy. les Traités de chimie), de manière à neutraliser le sucrate par volume égal.

Soit, maintenant, 100 divisions le volume d'acide avant l'absorption, 35 le volume nécessaire après cette absorption.

100 — 35 = 65 est le titre du noir.

483. On trouve ainsi :

1°	Noir neuf raffinerie	81
2°	— gros grains (avec moyens et fins)	67
3°	— grains gros et moyens	62
4°	— réviviflé, grains gros et moyens	16
5°	— — — (2e)	14 à 15
6°	— — — (3e)	6 à 7
7°	Mélange, 10 grammes, n° 2 / — 40 — n° 4	25 à 26

On a en effet :

$$\frac{67}{3} + \frac{4 \times 16}{5} = 26.2$$

8°	Mélange, 25 grammes, n° 2 / — 25 — n° 4	41°	calcul 41°.5
9°	Noir neuf, gros grains terne	57 à 58	
10°	— fabrique A	67 à 68	
11°	— — B	66 à 67	
12°	— — C	63	

Lorsque les noirs sont essayés après filtration des jus ou sirops, c'est le carbonate calcaire dont on fait la mesure. On emploie alors le Gazhydromètre comme nous l'avons vu (§ 441 et suivants).

COLORIMÈTRE DE SALLERON

484. En voici la description par Zalinski :

L'instrument dont il s'agit est l'ancien colorimètre de M. Houton-Labillardière, modifié très-ingénieusement. On sait que le

procédé de M. Houton-Labillardière repose sur ce principe, que deux dissolutions de quantités égales de matières colorantes et d'eau, examinées comparativement dans deux tubes de même diamètre, présentent des nuances identiquement semblables, et que des dissolutions faites avec des quantités inégales de même matière offrent des nuances dont l'intensité est proportionnelle à ces quantités.

L'instrument se compose d'une boîte C′ (fig. 61) ayant la forme d'une pyramide tronquée, fixée par un de ses côtés sur un support en

Fig. 61.

bois, qu'on peut allonger ou raccourcir à volonté. A sa partie postérieure, la boîte est découpée convenablement pour qu'on puisse y appliquer le visage sans être incommodé pendant l'observation par la lumière extérieure. A sa partie antérieure, cette même boîte est terminée par un diaphragme composé de deux plaques métalliques noircies, percées chacune de deux fentes verticales *f f′* par-

faitement identiques. Les deux fentes de la première plaque correspondent à celles de la seconde. En avant de ces plaques se trouve un miroir opalin R, qui sert à réfléchir la lumière diffuse dans l'intérieur de l'instrument. On peut régler à volonté l'inclinaison du miroir par une charnière à bouton. Dans l'espace compris entre les deux plaques métalliques s'engage une cuve en verre T, formée de deux glaces à faces parallèles, séparées par trois cloisons en verre de même épaisseur; l'ensemble constitue donc deux tubes fermés par le bas, à faces exactement parallèles. A sa partie supérieure, la boîte C′ porte un support en cuivre S, sur lequel on fixe, à l'aide de vis de pression, une burette à soupape B, divisée en dixièmes de centimètre cube, que l'on remplit d'eau. Au-dessus de la burette vient se fixer, sur le même support S, un tube en verre A, servant d'agitateur et plongeant jusqu'au bas du tube T. Ce tube est fixé dans une armature métallique à laquelle on adapte un tube en caoutchouc.

Veut-on savoir maintenant, par exemple, le pouvoir décolorant d'un noir : on en pèse 10 grammes, ainsi que du noir type ; on les met dans des filtres et on verse sur chacun 50 centimètres cubes d'une même dissolution de mélasse étendue, ou de caramel. On met 10 centimètres cubes de la dissolution décolorée par le noir type dans le tube de gauche T ; dans le tube de droite on met autant de la dissolution filtrée sur du noir à essayer. Les deux dissolutions seront plus ou moins décolorées, et ordinairement c'est le noir type qui aura décoloré davantage. A l'aide de la burette, on verse quelques gouttes d'eau dans la première dissolution. Par le tube en caoutchouc, on insuffle légèrement de l'air, pour bien mélanger la liqueur à essayer avec de l'eau ajoutée, puis on observe si les deux dissolutions ont exactement la même couleur. Si l'identité des teintes n'est pas encore obtenue, on continue à ajouter de l'eau par petites portions et à insuffler de l'air jusqu'à ce que ce phénomène se produise. Alors, l'opération est terminée. On lit sur la burette le nombre de centimètres cubes d'eau employés, et le pouvoir décolorant du noir à essayer sera en raison inverse des chiffres obtenus ; c'est-à-dire que s'il a fallu ajouter 5 centimètres cubes d'eau, le

pouvoir décolorant du noir type sera, à celui du noir à essayer, comme 15 : 10.

Pour recommencer l'expérience, on n'aura qu'à faire pivoter horizontalement la burette, retirer l'agitateur et l'ensemble des deux tubes à faces parallèles, les laver avec de l'eau et les remettre dans leurs positions primitives.

Comme les petites différences des teintes sont plus sensibles avec la couleur verte qu'avec la couleur jaune, M. Salleron place une plaque en verre bleu transparent sur le réflecteur R, et alors l'instrument est d'une précision vraiment remarquable.

Voici, d'ailleurs, quelques chiffres que nous avons obtenus avec cet instrument :

Substances.	Quantité dissoute dans 1 litre.	Quantité appréciable.
	gr.	gr.
Caramel	2.5	0.0012
Fuchsine	0.01	0.000007
Bleu d'aniline	0.01	0.000005
Cochenille	0.1	0.0002
Bleu de Prusse	0.05	0.00004
Vert végétal	0.2	0.0006
Gomme-gutte	0.2	0.00006
Extrait du bois de Campêche	0.2	0.00002
Indigo	0.02	0.00002
Teinture d'orseille	0.02	0.00003

A l'inspection de ce tableau, on peut se convaincre que le nouveau colorimètre accuse des quantités de matière colorante inappréciables, non-seulement avec la balance la plus sensible, mais encore avec tous les colorimètres connus jusqu'à ce jour ; de plus on observe toujours la même épaisseur du liquide, et par conséquent avec une lumière d'intensité constante ; la lumière réfléchie est diffusée par le miroir, par conséquent indépendante de l'état du ciel. Enfin l'opération est très-facile à faire par la personne la moins expérimentée, et l'instrument ne coûte que 75 francs, c'est-à-dire beaucoup moins que d'autres colorimètres ; nous n'hésitons donc pas à le recommander tout spécialement.

485. L'une des matières dont on essaie de tirer parti dans la

fabrication est le tannin, ou acide tannique. Je crois devoir entrer dans quelques détails à son égard.

Cet acide existe dans un grand nombre de végétaux : la noix de galle formée sur les feuilles du chêne contient celui qui doit être envisagé comme le type le mieux défini, ceux des autres végétaux présentant des différences parfois très-considérables. Pour bien connaître celui de la noix de galle, il faut l'obtenir pur, ce qui est très-facile dans l'appareil que j'ai conseillé en 1858 et dont l'adoption est générale (1).

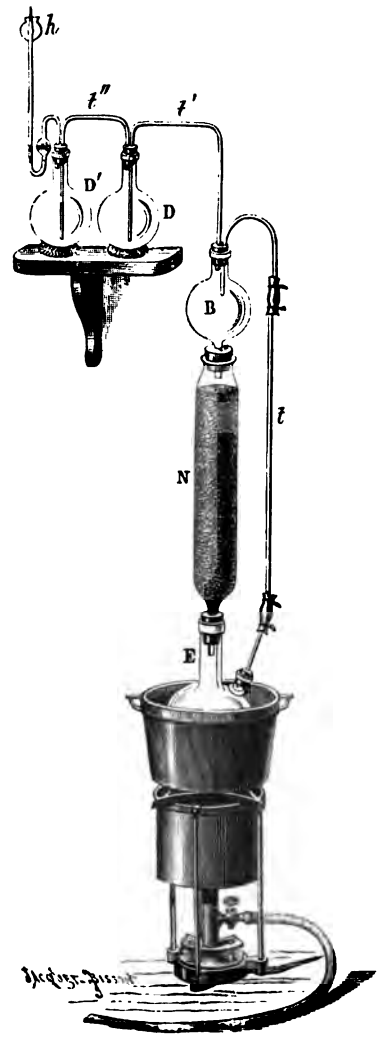

Fig. 62.

On remplit de noix de galle pulvérisée l'allonge N (fig. 62) où on la maintient par une mèche de coton *c*; le mélange d'éther et d'alcool est mis dans le ballon E chauffé au bain-marie; les vapeurs montent par le tube *t*, se condensent presque entièrement dans le ballon B, et retombent en un liquide pur sur la noix de galle dont elles opèrent le lavage continu : la portion qui résiste à la condensation passe en D, ou même en D', dont le bouchon porte un tube de sûreté, les tubes *t'*, *t''*, plongent jusqu'au fond des ballons : *h* est une soupape composée simplement d'une ampoule de verre à deux longues pointes fondues pour empêcher les projections de l'eau contenue dans le tube en S.

(1) Pelouze et Fremy, *Traité de chimie*, IV, 366.

Toutes ces pièces ont une grande solidité : elles sont très-peu coûteuses et se trouvent dans tous les laboratoires ou on peut les remplacer aisément. Rien n'est plus facile que de maintenir la distillation pendant des journées ou des semaines entières : l'eau du bain-marie étant portée à la température convenable, et la porte inférieure du fourneau presque fermée, on peut abandonner l'appareil presque entièrement pour la journée. Il se condense très-peu d'éther en D et pas du tout en D' : si cependant la chaleur s'élève trop, D reçoit beaucoup de liquide et il en passe un peu dans D' : mais on le voit facilement, et en un instant on y remédie; on ferme un peu la porte du fourneau, puis on verse de l'eau froide sur le ballon E; sur-le-champ tout l'éther parvenu en D' est aspiré en D et celui de D en B. Les pertes d'éther sont nulles et cet appareil accomplit en fort peu de temps le lavage le plus parfait.

Il se forme dans le ballon E deux couches dont la supérieure est une solution de l'acide gallotannique dans l'éther. On sépare cette couche et on la fait évaporer dans un alambic au bain-marie; on obtient une substance non cristalline, boursouflée, légère, d'un blanc jaunâtre : c'est le tannin de noix de galle.

486. Cet acide est très-soluble dans l'eau, d'une saveur astringente sans amertume; il ne donne aucun précipité dans les sels de protoxyde de fer et un précipité noir bleuâtre dans les sels de sesquioxyde du même métal; il précipite aussi le plus grand nombre des alcalis végétaux en formant des gallotannates dont l'amertume est presque nulle et qui se dissolvent très-aisément dans l'acide acétique. Enfin il précipite l'albumine et la gélatine. Le gallotannate de gélatine est soluble dans un excès de gélatine, surtout à chaud, et coagulable dans un excès de tannin où il prend la forme d'une membrane assez élastique. Si l'on plonge dans la solution d'acide gallotannique un fragment de peau fraîchement débarrassée des poils, en quelques heures l'absorption du tannin par cette peau (dans laquelle prend naissance le gallotannate de gélatine) est assez complète pour ne laisser au liquide aucune action sur les sels de peroxyde de fer. Enfin, lorsqu'on fait bouillir

l'acide gallotannique avec de l'acide sulfurique étendu, d'après une importante remarque de Strecker, on le change rapidement en acide gallique et glucose.

$$\underbrace{3\,C^{18}H^{8}O^{12}}_{\text{Acide gallotannique.}} + 6\,HO = \underbrace{3\,C^{14}H^{6}O^{12}}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Ce fait mérite beaucoup d'attention parce que l'action prolongée des acides, à froid, peut amener le même résultat. Le tannin qui d'abord existe dans le vin, par exemple, et lui communique une saveur âpre, éprouve à la longue ce changement en acide gallique, dont la saveur est moins astringente et plus franchement acide que celle du tannin, et en sucre pareil à celui du raisin. Dans une autre circonstance, on observe des effets qui s'expliquent aisément par cette altération : le tannin récemment dissous dans le vin précipite plus de glutine que lorsqu'il est dissous depuis longtemps.

487. Les alcalis produisent avec le tannin des phénomènes dont nous devons encore faire l'étude; une solution concentrée de potasse le change, à l'ébullition, en acide gallique.

Si l'air est en présence de l'acide tannique et des alcalis, d'autres effets se produisent. Ainsi à froid la solution se colore en rouge brunâtre, sans formation d'acide gallique, et la teinte est si foncée que le liquide semble opaque. C'est ce qui arrive aux dissolutions un peu concentrées de potasse et d'ammoniaque. L'oxygène de l'air est absorbé pour donner un acide particulier (tannoxylique) et, si la liqueur est bouillante, un autre acide (tannomélanique). Il se produit sans doute une substance distincte avec l'ammoniaque étendue : car cette solution, d'un rouge jaunâtre au premier abord, devient peu à peu verdâtre au contact de l'air. Tous ces faits sont nécessaires à connaître pour bien comprendre l'action de l'air et des alcalis sur les liquides sucrés et la ressemblance du tannin de la noix de galle avec ceux des autres végétaux.

488. L'obscurité profonde qui règne encore sur la nature et le rôle du ferment a fait supposer à des personnes peu instruites que

le tannin lui-même était un ferment : mais, outre la présence de l'azote dans la plupart des ferments, plusieurs chimistes ont fait des expériences directes sur le mélange des solutions de sucre pur et de tannin pur. En aucun cas la fermentation n'a pu se déclarer.

489. Nous devons maintenant nous demander si le tannin qu'on trouve dans une multitude de végétaux est toujours bien identique comme les autres acides, tartrique, malique, etc., et si, par conséquent, l'addition du tannin de la noix de galle dans un jus sucré produit bien l'effet qu'on pourrait attendre d'une certaine proportion de tannin d'une autre origine.

Les études chimiques ont fait trouver l'acide tannique dans une multitude de végétaux ; mais on a reconnu peu à peu que ce tannin diffère d'un végétal à un autre, et l'on a dû spécialiser au moins six acides tanniques dont voici les noms et l'origine :

Acide	gallotannique.....	extrait des noix de galle,
—	quercitannique.....	— du chêne rouvre,
—	cachoutannique.....	— du cachou,
—	cafétannique.....	— du café,
—	morintannique.....	— du bois jaune,
—	quinotannique.....	— des quinquinas.

Les différences de ces acides sont assez nettement établies ; cependant la composition et les plus saillantes propriétés ne sont bien connues que pour le tannin de la noix de galle.

Les autres acides tanniques ne sont pas à beaucoup près identiques avec ce tannin. Celui du chêne même (écorce) s'en distingue nettement, car il ne produit pas d'acide gallique et ne précipite pas l'émétique que l'acide gallotannique trouble fortement ; celui du café est très-acide, ne précipite pas la gélatine, ni l'émétique, et donne une *encre* verte avec les sels de fer au lieu du noir bleu ordinaire ; celui du bois jaune qui paraît, sous certains rapports, plus semblable à l'acide gallotannique que tous les autres, s'en distingue très-bien parce qu'il cristallise et offre des dérivés dont l'acide de la noix de galle n'a pas offert d'indices ; celui du cachou ne donne pas d'acide gallique, ne précipite pas l'émétique et donne

une encre verte ; celui des quinas, le plus mal défini, donne une encre verte et ne produit pas d'acide gallique.

Ces détails suffisent pour montrer que le tannin des autres végétaux n'est pas certainement le même que celui de la noix de galle, et que l'addition de ce dernier dans un jus sucré n'est pas, comme elle devrait l'être, indifférente : les autres tannins ne pouvant jouer le même rôle, puisque leur non-identité est bien reconnue.

490. Le caractère essentiel, celui qui peut rendre le plus réel service, c'est l'action de l'acide tannique et des substances azotées : une combinaison insoluble, un tannate est formé par ces substances et le jus en reçoit une purification plus ou moins grande.

Nous avons donc intérêt à mesurer, dans un tannin destiné à la défécation des produits sucrés, la proportion réellement active à ce point de vue. Cette mesure n'est pas très-facile. Voici, je crois, la meilleure méthode : on prend très-soigneusement la densité d'une solution faite avec un poids connu du tannin à essayer, et l'on fait passer cette solution au travers d'une peau où la partie *tannante* est retenue ; la solution est examinée de nouveau avec le densimètre, et la différence de densité permet de calculer le tannin qui en est, à très-peu près, la seule cause. 1 gramme de cet acide augmente la densité de l'eau de 39 dix-millièmes. 1 litre d'eau contenant 1 gramme de tannin pèse 1003^{gr},9, avec 2 grammes 1007^{gr}8, etc.

Les auteurs ont trouvé :

Écorce de chêne (d'Afrique)	3.84
Dividivi	3.86
Cachou (*terra japonica*)	3.80
Extrait de châtaignier	4.08
Moyenne	3.895

L'analyse doit être faite dans l'appareil de la figure 63. On épuise la substance tannique à essayer par l'eau bouillante (une heure au moins) et on forme 1 litre à peu près, soit 1047 centimètres cubes. Ce liquide est introduit par un trou fermé à vis A dans l'espace compris entre une peau fraîche P, l'anneau métal-

lique NA et un caoutchouc C. Le mouvement de la vis BV fait appuyer le tampon de bronze B sur le caoutchouc C, de manière à contenir exactement le liquide, sans laisser d'air, au moment où l'on ferme le bouchon à vis A. Il presse ensuite le caoutchouc et force la dissolution tannique à traverser la peau en tombant goutte à goutte dans le vase F, par l'entonnoir D dont le bec y pénètre. On rejette les premiers 10 ou 15 centimètres cubes, et aussitôt que le surplus est assez abondant pour remplir l'éprouvette, on fait l'essai densimétrique et on a les éléments de la mesure.

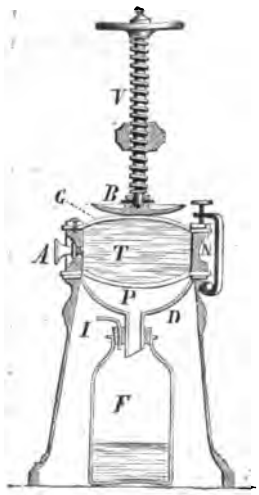

Fig. 63.

Si les auteurs ont vu juste, il ne reste dans la peau que le tannin réel, en une couche plus ou moins épaisse à partir de la surface intérieure, et sans atteindre en aucun point la surface extérieure P. Les matières étrangères ne sont pas retenues (excepté la couleur des vins rouges, ou d'autres d'un poids inappréciable) (1).

491. Parmi les moyens d'analyse, nous devons placer l'*osmose ;* on tire parti de ce moyen dans les laboratoires et l'on a essayé d'en faire un usage industriel, comme nous le verrons plus loin (2e volume). Pour le moment nous nous bornerons à indiquer son utilité dans les analyses.

L'osmose (ὠσμός, impulsion) est un mouvement particulier d'une énergie plus ou moins grande suscité entre deux liquides, ou deux gaz entre lesquels est placée une cloison plus ou moins poreuse.

La découverte de ce mouvement est due à Dutrochet ; elle date de 1827 (2).

Voici son expérience fondamentale : un tube de 1 mètre environ,

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [5], VI, 86.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXV, 393.

RS, en verre, bien ajusté dans un bouchon de caoutchouc *n* au sommet d'une petite cloche en verre, est fixé sur une planche où l'on trace une échelle métrique (fig. 64). La cloche A est fermée soigneusement au moyen d'une membrane organique (vessie, parchemin, papier sulfurique) ou d'une cloison poreuse (porcelaine dégourdie, terre de pipe, etc.), de manière à pouvoir contenir de l'alcool dont on la remplit jusqu'au O. Cette cloche établie au milieu d'un large bocal est alors entourée d'eau pure. Bientôt l'alcool monte dans le tube à 30 et 50 centimètres, et il déborde même en S, si l'expérience est suffisamment prolongée; cette élévation, malgré la pression de la colonne soulevée, montre clairement l'action puissante exercée par la membrane. Il est d'ailleurs facile de reconnaître que le mouvement d'osmose est double : il y a, d'une part, osmose de l'eau dans l'alcool dont la richesse va sans cesse en diminuant, et, d'autre part, osmose de l'alcool dans l'eau du bocal où la force alcoolique devient sans cesse plus grande.

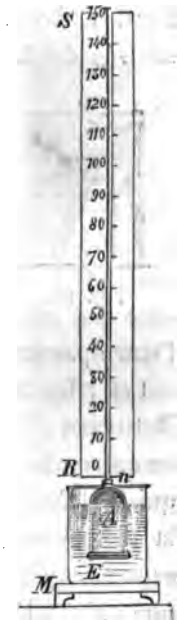

FIG. 64.

Dutrochet nommait *endosmose* le premier mouvement *vers l'intérieur* de la cloche; et *exosmose* le second mouvement *vers l'extérieur*. Ces mots ont été critiqués avec beaucoup de raison par Egger (1). L'endosmose devient exosmose quand on met de l'eau dans la cloche et l'alcool en dehors; cependant la nature et la grandeur du mouvement restent complétement les mêmes.

J'ai changé ces noms et les ai remplacés par ceux qui expriment la vérité. Le nom d'endosmose était donné au mouvement de l'eau vers l'alcool, mouvement qui est de beaucoup le plus énergique; je l'ai remplacé par celui de *mégosmose*. Celui d'exosmose était donné au mouvement de l'alcool vers l'eau, qui est le plus faible, je l'ai

(1) *Comptes rendus*, LXXII, 497.

remplacé par celui de *microsmose*. (Nous l'avons déjà vu § 217.)

492. Des effets du même genre peuvent être observés entre deux liquides, même en dehors de l'influence de la membrane. Un bocal à bords dressés (fig. 65) est rempli d'une solution bien saturée de chlorure de sodium C, contenue par une glace V; on le pose au fond d'un bocal plus grand, et on le recouvre d'eau E. Si on enlève alors la glace avec assez de précaution pour ne pas mêler les liquides, ce qui est possible, et si l'on abandonne les choses à elles-mêmes, peu à peu l'eau devient salée; elle le devient chaque jour davantage, montrant ainsi la tendance des deux liquides à se pénétrer l'un l'autre par une continuelle *diffusion* jusqu'à leur identité.

Fig. 65.

Cet effet tient à une cause mise en jeu dans l'expérience de Dutrochet : l'action des deux liquides l'un sur l'autre; mais il y a en outre, dans l'expérience de Dutrochet, l'action de la membrane qui est très-grande, d'abord parce qu'elle ajoute un troisième corps, la membrane, et ensuite parce que la forme géométrique des espaces capillaires constitués par cette membrane donne à son action une prépondérance considérable.

493. J'ai déjà exposé (§ 247) que l'osmose peut atteindre les limites où l'action chimique doit avoir lieu; c'est ma conviction et celle du savant géomètre Lhermite, conviction appuyée principalement sur les phénomènes de la fermentation vive.

494. Sans aller jusqu'à cette limite, l'osmose permet de séparer certains corps les uns des autres et donne ainsi à l'analyste un secours parfois très-utile. Ce secours a paru digne d'attention, non-seulement pour l'étude des produits sucrés, mais même pour la fabrication proprement dite. Nous devons donc entrer dans quelques détails :

Prenons un appareil de Dutrochet modifié dans la forme, comme l'a fait Graham.

Remplaçons la cloche et le tube par une sorte d'entonnoir très-

large D P′ (fig. 66), au fond duquel est attachée la membrane P P′, comme elle l'était sur les bords de la cloche, et plaçons ce *dialyseur* dans un vase E E′ tout semblable, sauf la profondeur, à celui de Dutrochet.

Mettons une dissolution de sucre mêlé de chlorure de sodium dans le dialyseur (au lieu d'alcool), mais conservons de l'eau pure dans le vase E E′.

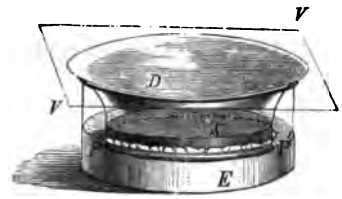

Fig. 66.

Graham affirme que l'eau pure se charge plus rapidement de sel que de sucre, le premier passant trois fois plus vite que le second. Je discuterai tout à l'heure ce résultat, mais il en découle une conséquence importante : le liquide primitif, dans le dialyseur D P′, devient plus riche en sucre ou plus pauvre en sel, sans jamais perdre entièrement ce dernier.

Graham a cru pouvoir donner des règles sur la puissance osmotique des membranes ou des cloisons poreuses. D'après ce chimiste, on peut diviser tous les corps en *cristalloïdes* (cristallins tout simplement me paraît aussi juste)] et *colloïdes*, c'est-à-dire non cristallisés et dans un état gélatineux, comme l'acide silicique parmi les matières minérales, et la gélatine, ou l'acide pectique, parmi les végétales. Cette division établie, Graham affirme que les cristalloïdes offrent une osmose plus rapide que les colloïdes. Un mélange, *à parties égales*, de sucre et de gomme, soumis à l'osmose d'un papier à lettre français, laisse passer les trois quarts du sucre et pas assez de gomme pour troubler l'acétate de plomb. L'urine, où se trouvent mêlés des colloïdes et des cristallins en grand nombre, laisse passer ces derniers en telle abondance, que l'urée peut être obtenue pure (1).

(1) Les eaux de fleuve en aval des grandes villes peuvent céder de l'urée dans le dialyseur. Il suffit de traiter la partie soluble dans l'alcool absolu des sels obtenus par l'évaporation de *moins d'un litre* d'eau de Seine prise à Asnières, pour pouvoir extraire de l'azotate d'urée cristallisé (*Comptes rendus*, LVIII, 737).

495. Malheureusement les phénomènes d'osmose varient avec presque tous les éléments de l'expérience : nature des corps, proportion relative à l'un d'eux ou au dissolvant, nature de la membrane,(laquelle change pendant l'expérience), température, etc.

496. J'ai fait des recherches déjà nombreuses sur ces intéres-

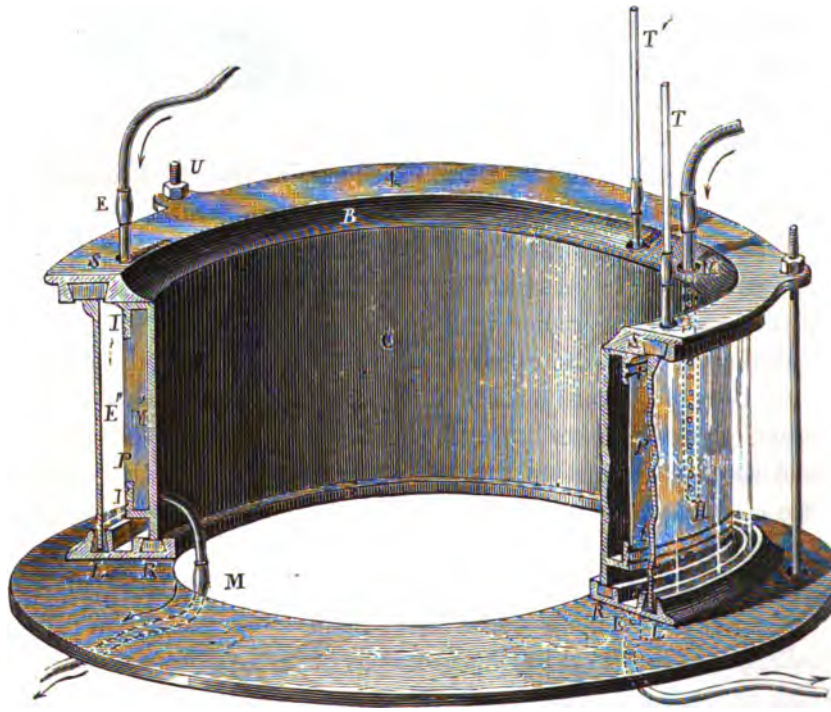

Fig. 67.

sants phénomènes et, pour m'approcher autant que possible des conditions industrielles tout en conservant les conditions nécessaires aux recherches précises, j'ai construit un appareil dont voici la disposition :

SABS est un anneau métallique couronnant le cylindre vertical BC (fig. 67) ; il est creusé en dessous, près de son bord extérieur, d'une rigole trapézoïde remplie exactement par un disque de caout-

chouc SS; et près de son bord intérieur, d'une rigole dont le mur externe est creusé de deux petites cannelures, pour loger les fils ou cordelettes nécessaires à la mise en place du papier osmotique. Vers la partie inférieure du cylindre, un autre petit mur semblable II reçoit le deuxième bord de ce papier coupé en une bande dont les deux bouts se superposent et sont fermés par une tige métallique, cylindrique ou demi-cylindrique, fixée à charnière en un point du mur supérieur et pressée sous le mur inférieur, dans la même ligne verticale, par le crochet de la figure 68. La bande de

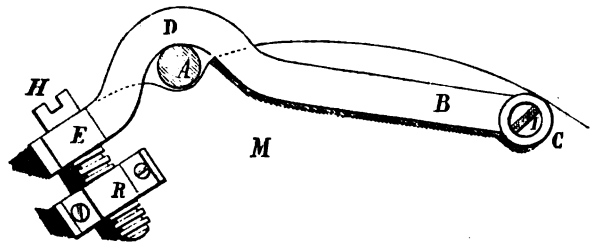

Fig. 68.

papier est maintenue par deux cordelettes bien tendues, logées chacune dans une des cannelures supérieures, et par deux autres cordelettes semblables, dans les deux cannelures inférieures; après avoir soigneusement attaché les quatre cordelettes, on rabat la tige cylindrique dans sa gouttière; elle presse fortement et à la fois les deux bouts de la bande de papier croisés sur cette gouttière et les quatre cordelettes dont elle achève de rendre la tension *maxima*. Cette disposition fixe la cloison de papier et constitue le compartiment M bien étanche; on pose alors le cylindre métallique dans sa situation verticale sur un disque de caoutchouc RR tout semblable à SS; ce deuxième disque est logé dans un deuxième anneau métallique servant de base à un cylindre de verre, très-exactement mastiqué dans la rigole LL et dont la hauteur est telle que son bord supérieur, parfaitement dressé, rencontre le disque de caoutchouc SS et le presse avec la même force que le cylindre métallique presse RR. Les deux cylindres réunis sont pressés au degré convenable par les trois tiges UUU taraudées à leur partie supérieure, fixées dans le

support en bois R E L à leur partie inférieure, et par les trois petits écrous U. Ainsi maintenus, ils forment autour du papier osmotique un deuxième compartiment bien étanche, annulaire comme le premier et pouvant contenir un deuxième liquide soumis avec celui du premier compartiment à l'action osmotique du papier (1).

Pour les dimensions représentées (21 centimètres de diamètre intérieur) l'appareil offre une capacité de 1 litre ou 1000 centimètres cubes, à très-peu près, dans le compartiment M, et une capacité de 1200 à 1800 centimètres cubes dans le compartiment E. Ces dimensions permettent de traiter un poids de 2 à 5 kilogrammes de sirops ou mélasses étendus au degré convenable par 6 à 20 litres d'eau pure ou chargée de composés divers. On peut donc étudier les effets de l'osmose sur les produits sucrés dans des conditions tout à fait semblables à celles de l'industrie, à froid, ou aux températures comprises entre zéro et + 95 ou 96 degrés; et en même temps dans des conditions de précision suffisantes pour les recherches les plus délicates.

Les deux liquides sont introduits dans les deux compartiments, et mis en circulation plus ou moins rapide au moyen des dispositions représentées figure 69. L'osmomètre est posé sur la table H, au travers de laquelle deux vis G et G′ soulèvent deux flacons M et E, à la hauteur jugée nécessaire. Le flacon M reçoit l'un des liquides, par exemple un sirop de deuxième jet, pesé avec soin et étendu d'eau pure ou mêlée de réactifs au degré convenable. Le deuxième flacon E reçoit de l'eau distillée pure ou mêlée de réactifs. Ces flacons sont gradués sur verre et l'observateur peut suivre des yeux la marche des liquides en lisant les volumes écoulés. On voit aisément sur la figure comment s'effectue l'écoulement. Il suffit d'ouvrir les robinets rr' pour permettre au liquide de E ou de M d'obéir à la pression déterminée par la hauteur E x comprise entre la partie

(1) Cet appareil diffère très-peu de celui que j'ai présenté à la Société chimique, le 6 février 1874; le cylindre métallique du premier était logé tout entier dans un cristallisoir à bords dressés sur lesquels était appuyé le disque de cooutchouc SS. La capacité libre du cristallisoir formait le compartiment extérieur et atteignait de 3 à 5 litres.

inférieure du tube E et le niveau x dans le tube D. Par le caoutchouc rx (ou par $r'x'$), le liquide de E (ou celui de D) pénètre en E dans le compartiment E′ ; il sort de ce compartiment par le tube I et vient couler dans le flacon I E′ où il est recueilli sans aucune perte pour servir aux analyses. On ferme le caoutchouc partiellement au moyen d'un robinet (d'une pince, etc.), de manière à maintenir une

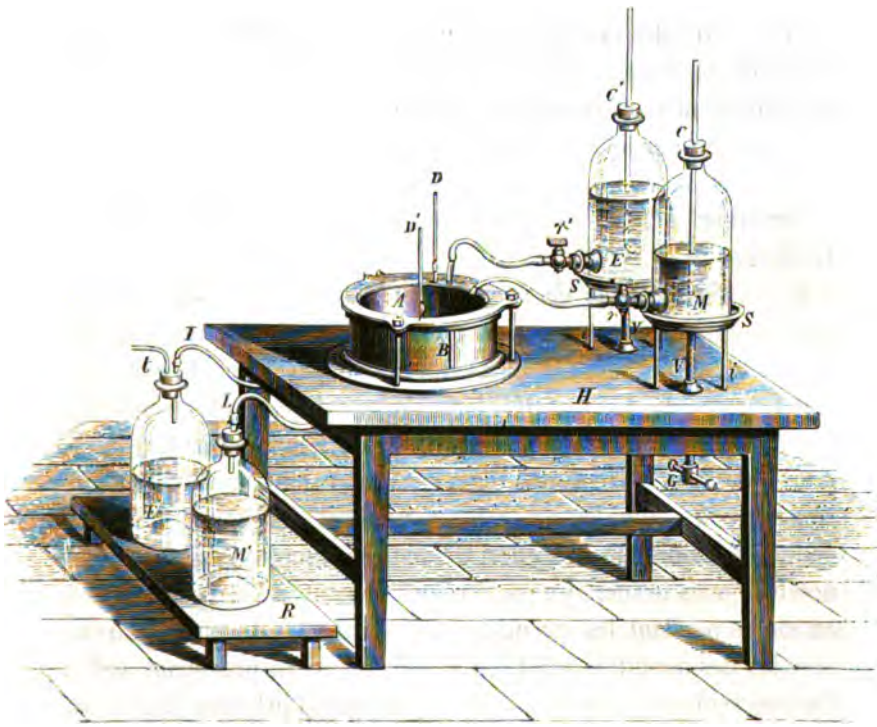

Fig. 69.

très-légère pression dans le compartiment, pression évaluée par la hauteur du liquide dans le tube. Il est facile, par ce moyen, d'entretenir les deux liquides à la même pression dans l'appareil, pression un peu supérieure à celle de l'air et dont il est aisé de conserver la valeur pendant l'expérience entière.

Les deux liquides recueillis dans les flacons E′ et M′ y sont mesurés immédiatement par une simple lecture d'une graduation (sur

verre ou sur papier). On peut donc rapidement connaître dans quel sens a lieu la microsmose ou la mégosmose, etc., tenant compte à la fois des volumes et des densités. On peut ensuite procéder aux analyses.

497. Des recherches déjà nombreuses m'ont donné la preuve que les règles mises en avant par Graham n'ont rien de général. On rencontre des exceptions ou même des contradictions flagrantes dans l'étude des produits sucrés. Le jeu des influences osmotiques est infiniment trop complexe, comme je l'ai déjà dit, pour pouvoir être réduit à des lois simples.

Voici quelques-uns des faits déjà observés :

PREMIÈRE SÉRIE. — *Faits concordants avec les règles de Graham :*

I. — Un *mélange de sucre* (cristallin) et d'*albumine* (colloïde) a été soumis à l'osmose avec l'eau pure : le mélange contenait 50 grammes de sucre et 2 blancs d'œuf par litre. Il était filtré soigneusement. La marche dans l'osmomètre a été très-lente : 1 litre de chaque liquide en vingt-quatre heures, pendant quatre jours; au bout de ce temps, on a fait cesser tout mouvement pour conserver les liquides en contact pendant dix jours. A aucune époque l'eau distillée n'a offert de matière albumineuse en quantité notable; mais le sucre y a passé régulièrement, à l'état cristallisable, au moins pendant les premiers jours; dans les derniers on trouve avec lui des quantités sensibles de sucre inverti provenant soit de l'action seule de l'eau froide dont j'ai parlé plus haut (§ 27), soit de l'action double de cette eau et d'un peu d'acide sulfurique enlevé au papier (§ 45), mais en tout cas, ce me semble, de l'action chimique ordinaire sans aucune influence osmotique.

En quatre jours on a recueilli :

Eau sucrée albumineuse affaiblie.....	4 litres 406 cc.
Eau devenue légèrement sucrée, sans albumine..	3 — 592
	7 litres 998 cc.

Les 8 litres des deux liquides primitifs étaient donc bien con-

servés, ce qui a lieu presque toujours lorsqu'on mesure à partir de l'humectation complète du papier. La composition de ces deux liquides a été trouvée, par litre :

	EAU SUCRÉE ALBUMINEUSE.			EAU DISTILLÉE		
	Sucre normal.	Sucre inverti.	Albumine.	Sucre normal.	Sucre inverti.	Albumine.
	gr. gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	
Après 1 jour..	42	0	39	8	0	0
2 jours.	36	0	39	12	0	0
3.....	31	0	39	14	0	0
4.....	27	0	39	15	0	0
5.....	24	0	39	15.5	0	0
6.....	22	0	39	15.8	0.15	0
7.....	20	0	39	16	0.21	0
8.....	18.5	0.02	39	16.1	0.24	0
9.....	17	0.10	39	16.1	0.31	00
10.... .	16.5	0.12	38.5	16.3	0.42	0.10
11.....	16	0.20	38.5	16.3	0.67	0.15

Deux autres expériences ont donné des résultats tout semblables. Ces expériences ne peuvent être prolongées davantage avec utilité, l'albumine éprouvant au delà de dix jours, en général, une décomposition après laquelle tout résultat devient inexact.

II. — *Sucrate de chaux et eau pure.*

Une solution de sucrate de chaux pur a été préparée avec 100 grammes de sucre candi, 25 de chaux (vive, mais éteinte avant de la mêler au sucre) et de l'eau pour faire 1 litre. Cette solution filtrée, soumise à l'osmose du papier parchemin et de l'eau distillée, ne laisse pour ainsi dire rien passer même en plusieurs jours. Peu à peu, cependant, une petite quantité de sucrate vient dans l'eau pure et, par la seule action de l'acide carbonique, donne du carbonate calcaire et de l'eau sucrée, sans trace de sucre inverti.

Des expériences ont été faites avec du jus de betteraves brut ou déféqué, mêlé avec de la chaux en quantité suffisante pour le rendre bien alcalin, mais sans dépasser la formation du sucrate monobasique, à peu près. Les résultats sont les mêmes. Au bout de six jours l'eau ne contient pas de quantité bien notable de sucre, à l'état de sucrate, bien entendu : elle produit en bouillant une

écume calcaire (sucrate tribasique) avec une odeur de betterave saine très-franche et agréable ; en six jours 3 litres d'eau, employés à la vitesse de 1 litre par jour et en reprenant la même eau, sont arrivés à la densité 1006.5 à 1007 au plus, et cette densité provenait bien plus des sels que du sucrate calcaire.

III. — *Mélange du sucre avec de l'acide tartrique et eau pure.*

Une solution contenant par litre 100 grammes de sucre candi ou raffiné en pain, et de 10 à 25 grammes acide tartrique bien cristallisé, est promptement l'objet d'une osmose puissante. On a fait passer en cinq jours 4 volumes d'eau pour 1 de solution sucrée, contenant 20 grammes d'acide. On a obtenu :

	Sucre normal	Sucre inverti.	Acide.	Sucre normal.	Sucre inverti.	Acide.
Après 1 jour..	68.1	1.7	18.9	30.2	0.0	1.1
2 jours.	60.7	2.9	15.1	30.1	0.1	4.8
3.....	51.6	8.2	12.2	39.4	0.7	7.7
4.....	43.9	13.7	9.7	41.1	1.4	10.3
5.....	35.2	20.4	6.7	42.1	2.3	13.3

Ces quantités sont amenées à l'unité de volume.

La solution sucro-tartrique a passé du volume 1000 c. c. à celui de 1742.

Les 4 litres d'eau pure ont été réduits à 3258.

On voit que l'acide a subi l'osmose de deux tiers ; le sucre seulement de quatre dixièmes.

Deuxième série. — *Faits non concordants avec les règles de Graham :*

IV. — *Mélasse* (betteraves) *et eau pure.*

La mélasse est étendue à 30 degrés (densim.) ; en quatre jours, on osmose 1 litre et 4 litres d'eau. La mégosmose est de l'eau à la mélasse ; elle est très-forte. Le volume de la mélasse devient 2436 c. c. L'eau est réduite à 2564.

Cette eau très-colorée marque 14 degrés (D = 1140).

La mélasse en marque encore 16°1 (D = 1161).

Les deux liquides se rapprochent beaucoup aussi par les autres qualités. Le sucre est à peu près le même dans les deux. 20.2 pour 100 dans la mélasse de mégosmose ; 18.2 dans celle de micros-

mose, les sels ne diffèrent que très-peu : Cl = $5^{gr}84$ dans la première; $5^{gr}12$ dans la seconde; $SO^3 = 1^{gr}06$ dans la première; 0.982 dans la seconde.

Les matières précipitables par l'acétate de plomb tribasique paraissent elles-mêmes peu différentes, 100 c. c. du liquide de mégosmose mêlés avec 25 d'acétate ne laissent couler au travers d'un filtre pas plus de 77 ou 78. 100 centimètres cubes en donnent 82.

Il n'y a donc pas, dans ces conditions, séparation nette des cristallins et des colloïdes.

Ces effets sont moins tranchés quand le temps est plus restreint.

Le liquide de microsmose renferme peu de sucre au bout de dix à douze heures. Le rapport des sels est moins près de l'égalité, il reste 1.5 dans le liquide de mégosmose pour 1 dans celui de microsmose.

Nous aurons à tenir grand compte de ces faits remarquables dans l'étude industrielle.

V. — *Mélasse* (betteraves) *et eau pure.*

La mélasse d'une densité de 1424 a été osmosée par un volume d'eau presque égal, 2890 grammes de mélasse par 3420 d'eau distillée, en quarante-huit heures.

Cette mélasse contenait :

Sucre cristallisable	46.3
— inverti (par différence)	24.6
Sels { ClK (tout Cl) $61^{gr}7$. / Autres sels. }	11.2
Eau	17.9
	100.0

On a obtenu au bout de quarante-huit heures 3598 grammes de mélasse osmosée. Les 2890 avaient reçu par mégosmose 708 grammes d'eau, en faisant abstraction de la partie de cette mélasse expulsée par microsmose, mais dont il convient de tenir compte. L'eau distillée réduite à 2712 grammes avait une densité de 1021.5

et contenait une quantité de mélasse primitive égale à 174 grammes. Les résultats de l'osmose doivent être représentés :

Mélasse après l'osmose.....		3598 gr.
Mélasse primitive.....	2890	
Partie microsmosée..	174	
Reste.....	2716	2716
Eau mégosmosée.....		882 et non 708

Par conséquent, l'eau distillée réduite à 2712 grammes en apparence est en réalité tombée à 3420 — 882 = 2538 et en a reçu 174 de mélasse.

Cette eau renferme beaucoup de chlorure : 17gr14 (évalué en chlorure de potassium), ce qui s'accorde avec les vues de Graham ; mais elle renferme aussi beaucoup de sucre et de sucre inverti, de ce dernier surtout, ce qui n'est plus d'accord avec la règle du même chimiste. On y trouve jusqu'à 30gr4 de sucre inverti, c'est-à-dire à peu près les trois quarts de celui que contiennent 174 grammes de mélasse microsmosés. A la vérité une petite partie de ce sucre résulte d'une altération : c'est du sucre normal qui a éprouvé l'inversion, après le passage (pendant serait peut-être plus vrai) dans le papier osmotique. Mais cette petite partie ne dépasse pas un vingt-deuxième.

La mélasse mégosmosée a reçu presque le tiers de son poids d'eau.

Troisième série. — *Faits observés dans des conditions extrêmes :*

VI. — *Mélasse* de D = 1316 ou 31°6 (densim.) *et eau saturée* de NaCl.

La densité de cette eau salée au maximum est 1215 ou 21°5 à + 9 degrés.

En vingt-quatre heures cette eau demeure intacte. Sa densité reste 1215. Elle ne reçoit pas trace de sucre, elle marque 0 dans le saccharimètre et n'exerce aucune action sur les liqueurs Trommer.

Ainsi l'osmose peut être nulle en pareil cas.

498. La nature des cloisons osmotiques a une influence mar-

quée sur les résultats. Une bande de calicot albuminé (1) ne produit pas les mêmes effets que le papier parchemin. Le rapport du sucre aux sels n'est pas le même dans les liquides produits par l'osmose. Il passe relativement moins de sels ou, au moins, de chlorures. Une expérience faite comme celle du § 444 a donné moitié seulement du chlorure microsmosé dans cette précédente expérience.

499. La température modifie les résultats de l'osmose : j'y reviendrai en parlant de l'application industrielle.

On peut s'attendre, d'après ces résultats, à ne pas trouver dans les applications industrielles de l'osmose les avantages préconisés par Dubrunfaut depuis une vingtaine d'années, mais dont la réalisation n'a jamais pu être obtenue. C'est malheureusement ce dont on ne peut douter aujourd'hui, comme nous le verrons dans le 2e volume (*osmose des mélasses*).

500. La plupart des manipulations nécessaires aux analyses précédemment indiquées, reposent sur l'emploi de *liqueurs titrées*, c'est-à-dire contenant par litre, ou *volume*, un *poids* de réactif exactement connu. Les avantages de ces liqueurs sont évidents et beaucoup de chimistes se sont efforcés de donner aux instruments de la mesure des volumes, la forme la plus commode. En général ces instruments sont des *burettes*.

Voici comment je suis parvenu à construire une burette immobile, condition essentielle, et à débarrasser la lecture des divisions de toute incertitude et de toute fatigue pour les yeux de l'opérateur (2). Au lieu de verser la liqueur titrée par une inclinaison de la burette, ce qui a le double inconvénient de la laisser toujours mobile et d'occuper continuellement une des mains de l'opérateur, je fais sortir la liqueur en enfonçant dans la burette un plongeur LK (fig. 70) tenu dans un chapeau métallique C, lié par une petite tige horizontale à la crémaillère FO. Celle-ci monte ou descend sous

(1) On prépare ce tissu osmotique en trempant du calicot dans une solution filtrée de blanc d'œuf et faisant sécher à l'étuve (100°-110°).

(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*, 7 mai 1862.

l'action du pignon E. Le plongeur, en s'enfonçant dans la liqueur, fait monter son niveau jusqu'au bouchon de caoutchouc G, ce qui lui permet de se déverser par le bec B dans le vase d'essai H. Cette première disposition rend la burette immobile, et le plongeur lui-même, attaché à une pièce fixe, n'exige pas d'autre soutien. Les deux mains de l'opérateur sont libres. Pour la lecture des divisions, on peut comprendre d'un mot ce qui la rend très-facile : *il n'y a plus de ménisque.* Le volume de liqueur chassé de la burette est exactement celui de la partie du plongeur noyée pendant l'essai (pourvu que la burette fût amorcée au commencement, c'est-à-dire la liqueur poussée déjà en B). Il suffit donc de lire *en un point*

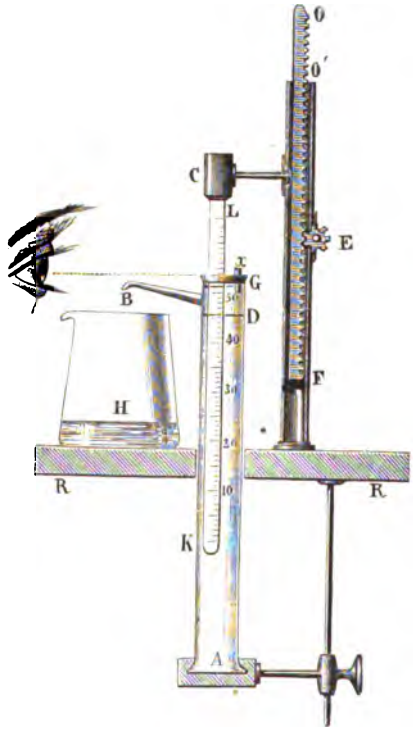

Fig. 70.

Fig. 71.

quelconque, à un trait D gravé sur la burette, ou au niveau du bouchon G, etc., la division correspondante, avant et après l'essai,

pour connaître par la différence, le volume du plongeur enfoncé, ou le volume de liqueur sortie, employée pour l'analyse. Cette lecture est faite sur un papier blanc, à divisions noires, comme dans un livre (fig. 72), elle n'expose à aucune erreur ni fatigue, l'œil

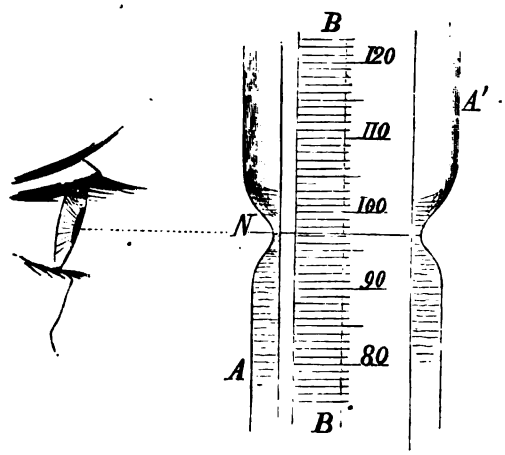

Fig. 72.

n'est plus astreint à se placer dans une situation spéciale, ni à s'aider d'un papier moitié blanc, moitié noir, comme Mohr l'a conseillé. A ces avantages viennent s'ajouter : l'absence de toute action de siphon, action si gênante dans la burette de Gay-Lussac; la liberté complète des deux mains pour l'opérateur ; l'économie de temps dans les lectures ; lorsqu'on vient de verser le contenu presque entier des burettes anciennes, il faut attendre une ou deux minutes que la liqueur, dont les parois sont mouillées, redescende à son niveau véritable avant de lire; car on s'exposerait à une erreur de deux divisions en général, etc. (1).

Le plateau RR (fig. 70) est fixé au mur comme le représente la figure 71.

(1) La burette est réellement beaucoup moins coûteuse que toutes les autres. Son prix d'acquisition la fait paraître plus chère, mais elle n'entraîne pas à beaucoup près des dépenses d'entretien ou de renouvellement aussi grandes. La brisure d'une burette ordinaire est fréquente, c'est chaque fois 5, 6 et 12 francs. La burette Maumené, cent fois moins exposée à la brisure parce qu'elle n'est pas sans cesse entre les doigts, d'où elle pourrait facilement échapper, n'entraîne

On peut assembler trois burettes, ou davantage, sur une table ronde mobile, autour de l'axe vertical passant à son centre. Plusieurs personnes peuvent ainsi travailler à la même table et employer divers liquides sans se déplacer.

801. Examinons encore les moyens de rechercher dans le sucre brut les autres sucres dont la présence est accidentelle ou frauduleuse.

La seule matière sucrée dont la présence soit accidentelle est le sucre inverti. Nous avons vu ce qui le concerne et nous résumerons seulement les points principaux. Le sucre peut offrir plusieurs variétés, au moins trois :

1° Avant l'inversion complète il peut être inactif à la fois sur la lumière et sur le réactif Trommer (tartrate de cuivre alcalin);

2° A l'inversion complète (38 degrés ↖ d'après Biot, 42 degrés d'après Maumené), il exerce le maximum d'action sur la lumière et sur le réactif Trommer. Les éléments glucose et chylariose réduisent ce réactif et paraissent le réduire de la même manière. Toutefois il ne faut pas oublier que la double action du sucre inverti sur la lumière et sur le réactif cuivrique change avec le temps, même la dernière, la réduction de l'oxyde de cuivre. Sur la lumière, il est facile de le comprendre, le chylariose paraissant revenir dans des conditions mal connues à l'état de glucose et par conséquent de ↖ à ↗. Sur le réactif cuivrique, le sucre inverti paraît à la longue changer de pouvoir réducteur, ce pouvoir devenant moindre, *peut-être* jusqu'à zéro.

3° Après l'inversion complète le sucre inverti devient peu à peu, mais presque toujours très-rapidement, incapable d'action sur la lumière et sur le réactif cuivrique. Il passe à des états nouveaux, non pas seulement par le retour du chylariose à l'état de glucose, mais par des modifications successives plus profondes encore, très-

jamais la perte du plongeur qui est seul gradué, et seul coûteux par conséquent. La burette elle-même ne vaut pas plus de 1 franc. Aucune autre n'est réellement aussi économique.

imparfaitement connues, jusqu'à l'inactivité la plus complète sur les deux agents, lumière et tartrate de cuivre alcalin.

Ce sont là des phénomènes compliqués, s'il en est; mais ils sont inévitables. Les difficultés de la saccharimétrie optique et chimique viennent presque entièrement d'eux et ne pourront être que bien difficilement surmontées.

502. Un sucre brut peut renfermer d'autres matières sucrées par suite d'une addition, ordinairement frauduleuse.

La première est le glucose commercial (ce nom de glucose est donné à des matières très-diverses) c'est-à-dire au mélange de glucose et dextrine obtenu par les procédés indiqués § 165 et 166. L'analyse d'un mélange est presque impossible, en ce sens, que le glucose proprement dit existant à la fois dans le sucre brut et dans le produit commercial dit glucose, on ne peut distinguer les deux parts et en déduire la proportion exacte du mélange. Lorsqu'il existe de la dextrine, on ne peut faire une analyse optique sans avoir opéré d'abord la séparation de cette dernière par l'alcool. C'est une opération très-dilicate. Il convient de traiter le sucre à décomposer par dix fois son poids d'alcool à 80°, de manière à dissoudre le sucre normal et le glucose proprement dit en précipitant la dextrine. La solution alcoolique soumise à l'évaporation donne le mélange de sucre normal, avec la portion plus ou moins forte de sucre inverti dont il était chargé et avec le glucose proprement dit contenu dans le produit commercial. Ce mélange peut être étudié comme il a été dit § 401 et suivants. La dextrine est ensuite mesurée en la dissolvant dans l'eau à un volume connu et mesurant la rotation dans le saccharimètre. 16gr,15 mis à 100 c. c. marquent 285°,9 ↗.

503. Un sucre dont l'addition est quelquefois pratiquée malgré son prix, c'est le lactose ou sucre de lait. Cette addition n'est pas très-difficile à constater.

Le lactose est insoluble dans l'alcool à 80°; on peut donc traiter le sucre sec par 10 à 12 fois son poids de cet alcool, comme pour séparer la dextrine, et chercher le lactose dans le dépôt insoluble.

Ce dépôt peut être caractérisé de deux manières, par le saccharimètre et par une action chimique.

Dans le saccharimètre : il présente la rotation à droite $[\alpha]\gamma = 56^{\circ},4$, il faut $20^{gr},19$ pour produire la rotation donnée par $16^{gr}15$ de sucre normal.

Poggiale a donné la table suivante :

Degré observé.	Sucre par litre.	Degré observé.	Sucre par litre.	Degré observé.	Sucre par litre.
	gr.		gr.		gr.
15	30.28	24	48.45	33	66.62
16	32.30	25	50.47	34	68.64
17	34.32	26	52.49	35	70.66
18	36.34	27	54.51	36	72.68
19	38.36	28	56.53	37	74.70
20	40.38	29	58.55	38	76.72
21	42.39	30	60.57	39	78.74
22	44.41	31	62.58	40	80.76
23	46.43	32	64.60	100	201.90

On peut toujours obtenir le chiffre de dosage par la proportion

$$100 : 201.90 :: 57 : x \qquad x = 115^{gr}.08$$

L'analyse saccharimétrique d'une solution de lactose est facile, par exemple, dans le lait. Après avoir coagulé le lait au moyen de quelques gouttes d'acide acétique ou sulfurique à 50 degrés environ, on filtre, on ajoute un peu d'acétate de plomb, on filtre encore, et on peut examiner le liquide après les corrections de volume nécessaires.

Il est nécessaire d'accorder une tolérance de 1 à 2 degrés.

On trouve le sel dans les bas produits en les traitant par l'alcool à 80°. qui dissout le sucre seul.

504. L'action chimique pour caractériser le lactose est la formation de l'acide *hexabépique* (mucique). Cette formation est, en même temps, un moyen analytique très-intéressant et un fait des plus importants pour nous prouver la différence de deux corps dont la formule est la même, glucose et lactose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, $C^{24}H^{24}O^{24}$, mais dont la structure moléculaire est très-différente.

Le glucose ne donne en aucun cas de l'acide hexabépique. Le lactose en donne toujours, avec le même oxydant, l'acide azotique, à la seule condition de ne pas employer un trop grand poids de ce dernier. Il convient de faire agir seulement deux fois le poids du lactose d'un acide azotique à 42 degrés (densimétriques); on obtient avec le lactose 60 à 65 pour 100 de son poids d'acide hexabépique : avec la variété *galactose* on arrive au double (1).

305. L'acide hexabépique se dépose en poudre cristalline (clinorhombique, parfois modifiée et rendue rectangulaire) très-peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 80 parties d'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement. Comme l'indique son nom, il diffère très-peu de l'acide hexépique, et a pour formule $C^{12}H^{10}O^{16}$, c'est-à-dire deux équivalents d'hydrogène de moins que l'acide hexépique $C^{12}H^{12}O^{16}$.

Sa composition est :

	En équivalents.	En nombres entiers les plus simples.	En centièmes.
C^{12}	72	26	34.29
H^{10}	10	5	4.76
O^{16}	128	64	60.95
	210	105	100.00

Il précipite presque toutes les solutions métalliques, les précipités sont ou deviennent cristallins; l'hexabépate ferreux est blanc, inaltérable dans l'air froid, brunit en chauffant à 160 degrés et prend feu plus tard. Celui d'argent ressemble au chlorure.

L'acide hexabépique donne, avec l'eau bouillante, un acide plus soluble, parhexabépique; avec l'alcool diénique, un éther solide; que l'ammoniaque transforme en hexabépamide (mucamide) blanche, soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose en cristaux microscopiques insolubles dans l'alcool.

306. Le lactose a été employé de tout temps pour falsifier certains sucres. On trouve, dès 1812, le procédé suivant pour le recon-

(1) *Comptes rendus*, XLII, 347.

naître : faire une dissolution de lactose saturée à froid, et traiter 5 grammes du sucre à analyser par une petite quantité de cette dissolution (20 à 25 centimètres cubes?); on peut reconnaître ainsi 1/20 de lactose (1).

Puis on indiqua un autre procédé : traiter 4 grammes de sucre par une cuillerée d'eau-de-vie à 52° c. (20 degrés Cartier) et agiter. La dissolution est complète et limpide avec du sucre pur; elle devient louche et dépose tout à coup le lactose, s'il en existe (2).

807. Il n'est pas sans intérêt de mentionner l'utilité du sucre comme réactif dans plusieurs circonstances. Un mélange de sucre et d'acide sulfurique est bon pour aider à la recherche des alcalis organiques. On mêle ces corps avec 6 ou 8 parties de sucre et on ajoute l'acide, une seule goutte donne :

Morphine. — Pourpre très-intense, passant au violet en une demi-heure, puis au bleu vert et au jaune; une goutte d'eau produit tout ces effets à l'instant.

Codéine. — Pourpre passant au violet et au brun.

Narcotine. — Colorations brunes.

Narcéine. — Colorations brunes.

Quinine. — Colorations brunes; avec de l'eau rien, la fluorescence seule est exaltée.

Aconitine. — Beau rose, passant rapidement au violet et au brun.

Delphine. — Jaune brun, entouré d'une zone vert sale; l'eau fait passer au vert, action caractéristique.

Strychnine, brucine, atropine, colchicine, picrotoxine, ricin (3).

(1) *Bulletin de pharmacie.* IV, 402.
(2) Même recueil. V, 530.
(3) *Journ. de pharm.* [4], XVIII, 221.

ANALYSES RELATIVES A L'ALCOOL

308. *Recherche de l'alcool dans les liquides.*

1° Dans tous les cas où le liquide est peu volatil, on peut facilement en séparer l'alcool par distillation, comme on le fait pour les vins. Nous entrerons tout à l'heure dans de grands détails à ce sujet.

2° Lorsque le liquide est volatil, on a recours aux actions chimiques.

Par exemple, les essences du commerce peuvent être mêlées d'un peu d'alcool. Agitées avec de l'eau, elles ne cèdent pas cet alcool. Au lieu d'eau, on emploie la glycérine à volume égal ; après une forte agitation, le mélange, au repos, forme deux couches, la glycérine en bas. Son volume est augmenté de celui de l'alcool, et, par distillation, on peut isoler ce dernier (1).

Une autre méthode consiste à étudier la solubilité d'un corps pur dans le liquide où l'on soupçonne l'alcool. Le chloroforme dissout la cinchonine : une très-petite quantité d'alcool augmente la solubilité.

100 parties de chloroforme ne dissolvent que.....	0.28
avec 1 pour 100 d'alcool.....	0.90
avec 10 pour 100.....	4.76

On peut donc reconnaître quelques centièmes d'alcool (2).

L'alcool heptajiénique chloré, $C^{14}H^5ClO^2$ (chlorure benzoïque), est donné comme un bon moyen de reconnaître même un millième d'alcool ordinaire. Mis dans de l'eau pure, il ne se décompose pas rapidement; mais la plus faible trace d'alcool donne aussitôt de l'éther benzoïque.

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^5O.C^{14}H^5O^3 + HCl$$

Cet éther est absorbé par l'excès du corps chloré : on constate sa

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 230.
(2) Même volume, 558.

présence en chauffant une goutte de ce dernier avec une solution aqueuse de potasse : le corps chloré se dissout et laisse l'éther, dont l'odeur est caractéristique. L'essai ne demande qu'un instant (1).

509. Une fois la présence de l'alcool reconnue, presque toujours on a besoin de mesurer sa proportion.

Cette mesure peut être obtenue très-exactement par deux méthodes :

1° La méthode de Maumené, par distillation, après avoir neutralisé les acides lorsque le liquide en contient ;

2° La méthode de Vidal-Malligand, par le degré d'ébullition.

MÉTHODE MAUMENÉ

510. Cette méthode est très-simple : elle consiste à séparer du liquide brut, par distillation, un liquide hydroalcoolique pur, et à déterminer l'alcool contenu dans ce liquide par la densité.

La première partie de la méthode, la production du liquide hydroalcoolique pur, n'est pas aussi facile à réaliser qu'on l'a cru pendant longtemps. Gay-Lussac admettait la distillation simple ; mais Maumené a montré la nécessité de retenir les acides volatils, carbonique, diédique (acétique), etc., pour avoir l'alcool pur et bien isolé dans le produit de la distillation. Le résultat s'obtient bien aisément : il suffit de neutraliser le liquide brut par un alcali, la soude caustique par exemple, dont on peut même ajouter un petit excès.

Voici la marche à suivre : On mesure 200 c.c. du liquide brut dans une éprouvette MR, graduée (ou dans une fiole, etc.) (fig. 73) ; on verse ces 200 c. c. dans le ballon de verre B, où on les neutralise par de la soude caustique, dont il est bon d'ajouter un petit excès, comme je viens de le dire, en ayant soin de rincer l'éprouvette de mesure avec une petite cuillerée d'eau, et d'ajouter ce rinçage dans le ballon B, pour ne rien perdre. Cela fait, on ajoute au col du ballon un tube

(1) *Comptes rendus*, LXXIII, 496.

d'étain pur contourné, muni de deux boules P, près de son orifice C, et dont l'extrémité D pénètre dans un condenseur NN'; on chauffe le liquide brut dans le ballon au moyen d'une lampe à alcool (ou à méthylène, ou à gaz, etc.), dont la flamme V, retenue par l'anneau

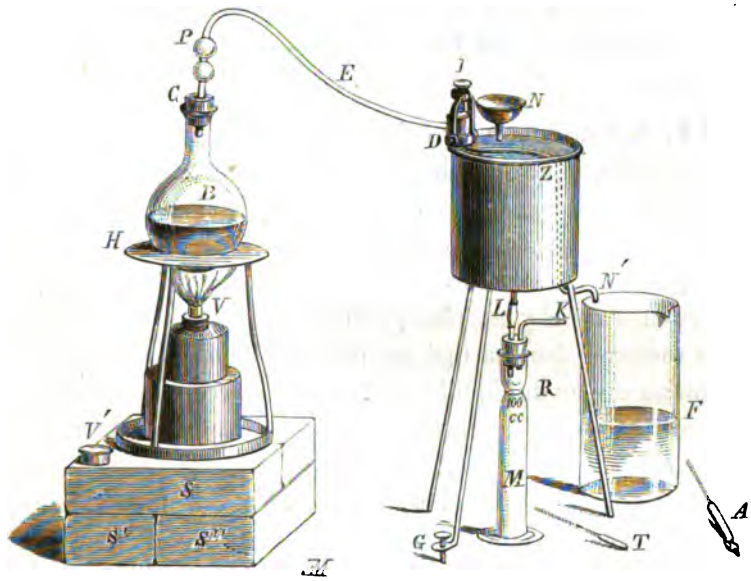

Fig. 73.

métallique H, ne peut chauffer le verre au-dessus du liquide, ce qui briserait le ballon. Les vapeurs sont ramenées à l'état liquide dans le condenseur, et coulent, *sans aucune évaporation*, par le tube ER, dans l'éprouvette M, où on les reçoit jusqu'à ce que leur produit atteigne le niveau R, c'est-à-dire jusqu'à ce que le volume du liquide hydroalcoolique pur fourni par leur distillation arrive à la moitié du volume du liquide brut.

A cette condition, le liquide hydroalcoolique renferme tout l'alcool dont le liquide brut était composé, si ce liquide brut n'en renfermait pas plus de 15 à 16 pour 100 de son volume. C'est un point essentiel établi par les nouvelles recherches de Maumené (1).

(1) La condensation des vapeurs est obtenue en remplissant d'eau fraîche le seau NN', dans lequel est logé le serpentin condenseur (en étain pur); on verse

Dans quelques liquides spiritueux (le cas est rare), il est même nécessaire de faire une seconde distillation, celle du liquide hydroalcoolique, donné par la première, après l'avoir acidulé par un acide fixe en petit excès (acide sulfurique ou phosphorique). Cette seconde distillation est nécessitée par l'ammoniaque et autres alcalis volatils mis en liberté par l'alcali fixe dans le produit de la première distillation.

311. Il reste à mesurer l'alcool dans le liquide hydroalcoolique pur, et il suffit, pour cela, de prendre la densité de ce liquide par le moyen dont nous sommes redevables à Gay-Lussac. Ce moyen consiste à se servir de l'*alcoomètre.* C'est un flotteur en verre à tige déliée (fig. 74). Il s'enfonce d'autant plus dans le liquide que la proportion d'alcool y est plus grande, et, en jetant les yeux sur le papier renfermé dans sa tige, on peut voir immédiatement le trait soutenu au niveau du liquide. Ce trait est accompagné d'un chiffre indiquant le *nombre de centièmes d'alcool en volume* contenus dans le liquide. Si l'alcoomètre dans les 100 c. c. flotte au 26e degré, le liquide hydroalcoolique renferme 26 c. c. d'alcool pur; et puisque ce liquide contient tout l'alcool dont les 200 c. c. de liquide brut étaient composés, il est évident que ce liquide brut lui-même renferme moitié moins d'alcool, soit 13 c. c. dans 100, ou 13 centièmes de son volume (1).

Observons de suite que les indications de l'instrument sont par-

l'eau par l'entonnoir N, dont la douille est un tube plongeant au fond du seau. On peut la renouveler en continuant de la verser dans dans cet entonnoir, parce que la partie échauffée, toujours surnageante, coule par le tube de trop plein ZN' et sort en N' dans un flacon F (une carafe, ou tout autre récipient *que l'eau chaude ne puisse casser aisément*). Le liquide hydroalcooliqne coule par le tube L, qui peut être en deux morceaux reliés par un bout de caoutchouc et qui traverse le bouchon, aussi de caoutchouc, fermant l'éprouvette MR. Ce bouchon porte un petit tube d'étain recourbé K, pour laisser dégager l'air.

Aussitôt que le liquide reçu en M approche du niveau R, on se tient prêt à détacher l'éprouvette, ce qu'on fait lorsque les 100 centimètres cubes sont exactement remplis; on souffle la lampe V, on la ferme avec son bouchon V', et la distillation est terminée.

(1) La cuillerée d'eau ajoutée ne cause aucune erreur.

faites et n'exigent aucune correction, si le liquide est *pur*, c'est-à-dire s'il ne contient que de l'alcool et de l'eau, et si la température du liquide distillé est juste de 15 degrés *au-dessus de zéro;* on en est toujours près lorsqu'on a le soin d'employer de l'eau de puits fraîche autour du serpentin, comme je l'ai indiqué. Cependant il est nécessaire d'en avoir la certitude, et, avant de plonger l'alcoomètre dans le liquide distillé, on devra d'abord prendre la température de ce liquide avec un thermomètre *exact.* Il est même bon de laisser le thermomètre à côté de l'alcoomètre pour ne commettre aucune erreur.

En général, la température n'est pas de + 15 degrés. C'est un point très-important, car plus le liquide est chaud plus il *se dilate*, ce qui permet à l'alcoomètre de s'y enfoncer davantage et de marquer un degré trop élevé. Le contraire a lieu quand la température est basse : le liquide *se resserre* et l'alcoomètre ne s'enfonce pas; il marque un degré *trop faible.* Ainsi, le même liquide donnerait des résultats très-différents aux diverses températures, et l'on peut juger par un exemple de l'étendue des différences. Un liquide formé de 68 centièmes en volume d'alcool et 32 centièmes d'eau ne marquerait pas moins de 73 degrés à l'alcoomètre, si la température était à + 30 degrés au lieu de + 15. On commettrait donc, en négligeant la température, une erreur de 5 volumes sur 68, ou d'environ *un treizième.*

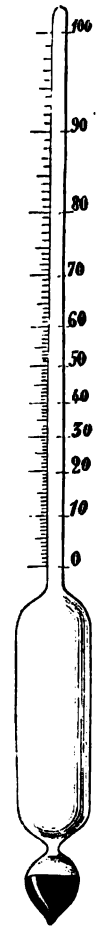

FIG. 74.

512. Gay-Lussac a donné les moyens d'évaluer sans peine les vrais degrés de richesse du liquide; il a dressé deux tables où l'on peut, d'un coup d'œil, et par un calcul très-simple, trouver les corrections à faire suivant la température. La première est intitulée : *Table de la force réelle des liquides spiritueux*, et construite à peu près comme une table de multiplication. Voici cette table :

TABLE DE LA FORCE RÉELLE DES LIQUIDES SPIRITUEUX.

TEMP.	1 c.	2 c	3 c.	4 c.	5 c.	6 c.	7 c.	8 c.	9 c.	10 c.
0°	1.3 1000	2.4 1000	3.4 1000	4.4 1000	5.4 1000	6.5 1001	7.5 1001	8.6 1001	9.7 1001	10.9 1001
1										
2										
3										
4										
5	1.4 1001	2.5 1001	3.5 1001	4.5 1001	5.5 1001	6.6 1001	7.7 1001	8.7 1001	9.8 1001	10.9 1001
6										
7										
8										
9										
10	1.4 1000	2.4 1000	3.4 1001	4.5 1001	5.5 1001	6.5 1001	7.5 1001	8.5 1001	9.5 1001	10.6 1001
11	1.3 1000	2.4 1000	3.4 1000	4.4 1001	5.4 1001	6.4 1001	7.4 1001	8.4 1001	9.4 1001	10.5 1001
12	1.2 1000	2.3 1000	3.3 1000	4.3 1000	5.3 1000	6.3 1000	7.3 1000	8.3 1000	9.3 1000	10.4 1000
13	1.2 1000	2.2 1000	3.2 1000	4.2 1000	5.2 1000	6.2 1000	7.2 1000	8.2 1000	9.2 1000	10.3 1000
14	1.1 1000	2.1 1000	3.1 1000	4.1 1000	5.1 1000	6.1 1000	7.1 1000	8.1 1000	9.1 1000	10.1 1000
15	1. 1000	2. 1000	3. 1000	4. 1000	5. 1000	6. 1000	7. 1000	8. 1000	9. 1000	10. 1000
16	0.9 1000	1.9 1000	2.9 1000	3.9 1000	4.9 1000	5.9 1000	6.9 1000	7.9 1000	8.9 1000	9.9 1000
17	0.8 1000	1.8 1000	2.8 1000	3.8 1000	4.8 1000	5.8 1000	6.8 1000	7.8 1000	8.8 1000	9.8 1000
18	0.7 1000	1.7 1000	2.7 1000	3.7 1000	4.7 1000	5.7 1000	6.7 1000	7.7 1000	8.7 1000	9.7 1000
19	0.6 999	1.6 999	2.6 999	3.6 999	4.5 999	5.5 999	6.5 999	7.5 999	8.5 999	9.5 999
20	0.5 999	1.5 999	2.4 999	3.4 999	4.4 999	5.4 999	6.4 999	7.3 999	8.3 999	9.3 999
21	0.4 999	1.4 999	2.3 999	3.3 999	4.3 999	5.2 999	6.2 999	7.1 999	8.1 999	9.1 999
22	0.3 999	1.3 999	2.2 999	3.2 999	4.1 999	5.1 999	6.1 999	7. 999	7.9 999	8.9 999
23	0.1 999	1.1 999	2.1 999	3.1 999	4. 999	4.9 999	5.9 999	6.8 998	7.8 998	8.7 998
24		1. 998	1.9 998	2.9 998	3.8 998	4.8 998	5.8 998	6.7 998	7.6 998	8.5 998
25		0.8 998	1.7 998	2.7 998	3.6 998	4.6 998	5.5 998	6.5 998	7.4 998	8.3 998
26		0.7 998	1.6 998	2.6 998	3.5 998	4.4 998	5.4 998	6.3 998	7.2 998	8.1 998
27		0.5 998	1.5 998	2.4 998	3.3 998	4.3 998	5.2 998	6.1 998	7. 998	7.9 998
28		0.3 997	1.3 997	2.2 997	3.1 997	4.1 997	5. 997	5.9 997	6.8 997	7.7 997
29		0.1 997	1.1 997	2. 997	2.9 997	3.9 997	4.8 997	5.7 997	6.6 997	7.5 997
30		0.0 997	0.9 997	1.9 997	2.8 997	3.7 997	4.6 997	5.5 997	6.4 997	7.3 997

TEMP.	11 c.	12 c.	13 c.	14 c.	15 c.	16 c.	17 c.	18 c.	19 c.	20 c.
0°	12.2 1001	13.4 1002	14.7 1002	16.1 1002	17.5 1002	18.9 1003	20.3 1003	21.6 1004	22.9 1004	24.2 1004
1		13.4 1002	14.7 1002	16. 1002	17.3 1002	18.7 1003	20. 1003	21.3 1003	22.6 1004	23.9 1004
2		13.4 1002	14.7 1001	16. 1002	17.2 1002	18.5 1003	19.8 1003	21.1 1003	22.3 1004	23.6 1004
3		13.3 1001	14.6 1002	15.9 1002	17.1 1002	18.3 1002	19.6 1003	20.8 1003	22. 1003	23.3 1004
4		13.3 1001	14.5 1002	15.8 1002	16.9 1002	18.1 1002	19.4 1002	20.6 1003	21.8 1003	23. 1003
5	12.1 1001	13.2 1001	14.4 1001	15.7 1002	16.8 1002	18. 1002	19.2 1002	20.4 1003	21.5 1003	22.7 1003
6		13.1 1001	14.3 1001	15.6 1002	16.7 1002	17.8 1002	19. 1002	20.2 1003	21.3 1003	22.4 1003
7		13. 1001	14.2 1001	15.4 1001	16.6 1002	17.7 1002	18.8 1002	20. 1002	21. 1002	22.1 1002
8		13. 1001	14.1 1001	15.3 1001	16.4 1001	17.5 1001	18.6 1002	19.7 1002	20.7 1002	21.8 1002
9		12.9 1001	14 1001	15.1 1001	16.2 1001	17.3 1001	18.4 1001	19.5 1001	20.5 1002	21.6 1002
10	11.7 1001	12.7 1001	13.8 1001	14.9 1001	16. 1001	17. 1001	18.1 1001	19.2 1001	20.2 1001	21.3 1001
11	11.6 1001	12.6 1001	13.6 1001	14.7 1001	15.8 1001	16.8 1001	17.9 1001	19. 1001	20. 1001	21. 1001
12	11.5 1000	12.5 1001	13.5 1001	14.6 1001	15.6 1001	16.6 1001	17.6 1001	18.7 1001	19.7 1001	20.7 1001
13	11.4 1000	12.4 1000	13.4 1000	14.4 1000	15.4 1000	16.4 1000	17.4 1000	18.5 1000	19.5 1000	20.5 1000
14	11.2 1000	12.2 1000	13.2 1000	14.2 1000	15.2 1000	16.2 1000	17.2 1000	18.2 1000	19.2 1000	20.2 1000
15	11. 1000	12. 1000	13. 1000	14. 1000	15. 1000	16. 1000	17. 1000	18. 1000	19. 1000	20. 1000
16	10.9 1000	11.9 1000	12.9 1000	13.9 1000	14.9 1000	15.9 1000	16.9 1000	17.8 1000	18.7 1000	19.7 1000
17	10.8 1000	11.7 1000	12.7 1000	13.7 1000	14.7 1000	15.6 1000	16.6 1000	17.5 1000	18.4 999	19.4 999
18	10.7 1000	11.6 1000	12.5 999	13.5 999	14.5 999	15.4 999	16.3 999	17.3 999	18.2 999	19.1 999
19	10.5 999	11.4 999	12.4 999	13.3 999	14.3 999	15.2 999	16.1 999	17. 999	17.9 999	18.8 999
20	10.3 999	11.2 999	12.2 999	13.1 999	14. 999	14.9 999	15.8 999	16.7 999	17.6 999	18.5 999
21	10.1 999	11. 999	11.9 999	12.8 999	13.7 999	14.6 999	15.5 998	16.4 998	17.3 998	18.2 998
22	9.9 999	10.8 999	11.7 999	12.6 998	13.5 998	14.4 998	15.3 998	16.2 998	17. 998	17.9 998
23	9.7 998	10.6 998	11.5 998	12.4 998	13.3 998	14.1 998	15. 998	15.9 998	16.7 998	17.6 998
24	9.5 998	10.4 998	11.3 998	12.2 998	13.1 998	13.9 998	14.8 998	15.7 998	16.5 997	17.4 997
25	9.3 998	10.2 998	11.1 998	12. 998	12.8 998	13.6 998	14.5 997	15.4 997	16.2 997	17.1 997
26	9. 998	9.9 997	10.8 997	11.7 997	12.6 997	13.4 997	14.2 997	15.1 997	15.9 997	16.8 997
27	8.8 997	9.7 997	10.6 997	11.5 997	12.3 997	13.1 997	14. 997	14.8 997	15.6 997	16.5 997
28	8.6 997	9.5 997	10.3 997	11.2 997	12. 997	12.8 996	13.7 996	14.5 996	15.3 996	16.1 996
29	8.4 997	9.2 997	10.1 997	11. 997	11.8 996	12.6 996	13.4 996	14.2 996	15. 996	15.8 996
30	8.1 997	9. 996	9.8 996	10.7 996	11.5 996	12.3 996	13.1 996	13.9 996	14.7 996	15.5 996

TEMP.	21 c.	22 c.	23 c.	24 c.	25 c.	26 c.	27 c.	28 c.	29 c.	30 c.
0°	25.6 / 1005	27. / 1005	28.4 / 1006	29.7 / 1006	30.9 / 1007	32.1 / 1007	33.2 / 1007	34.3 / 1008	35.3 / 1008	36.3 / 1008
1	25.3 / 1005	26.7 / 1005	28. / 1005	29.2 / 1006	30.4 / 1006	31.6 / 1006	32.7 / 1007	33.8 / 1007	34.8 / 1007	35.8 / 1008
2	24.9 / 1004	26.3 / 1005	27.5 / 1005	28.8 / 1006	30. / 1006	31.2 / 1006	32.3 / 1006	33.3 / 1006	34.4 / 1007	35.4 / 1007
3	24.6 / 1004	25.9 / 1005	27.1 / 1005	28.4 / 1005	29.6 / 1005	30.8 / 1006	31.9 / 1006	32.9 / 1006	33.9 / 1007	34.9 / 1007
4	24.3 / 1004	25.6 / 1004	26.8 / 1005	28. / 1005	29.2 / 1005	30.4 / 1005	31.4 / 1005	32.5 / 1005	33.5 / 1006	34.5 / 1006
5	24. / 1003	25.2 / 1003	26.4 / 1004	27.6 / 1004	28.8 / 1004	30. / 1004	31. / 1005	32.1 / 1005	33.1 / 1005	34.1 / 1005
6	23.6 / 1003	24.9 / 1003	26. / 1004	27.2 / 1004	28.4 / 1004	29.6 / 1004	30.6 / 1005	31.6 / 1005	32.6 / 1005	33.6 / 1005
7	23.3 / 1002	24.6 / 1003	25.7 / 1003	26.9 / 1003	28. / 1003	29.2 / 1003	30.2 / 1004	31.2 / 1004	32.2 / 1004	33.2 / 1004
8	23. / 1002	24.2 / 1002	25.3 / 1003	26.5 / 1003	27.6 / 1003	28.8 / 1003	29.8 / 1003	30.8 / 1003	31.8 / 1003	32.8 / 1003
9	22.7 / 1002	23.9 / 1002	25. / 1002	26.1 / 1002	27.2 / 1002	28.4 / 1003	29.4 / 1003	30.4 / 1003	31.4 / 1003	32.4 / 1003
10	22.4 / 1001	23.5 / 1002	24.6 / 1002	25.7 / 1002	26.8 / 1002	27.9 / 1002	29. / 1002	30. / 1002	31. / 1002	32. / 1002
11	22.1 / 1001	23.2 / 1001	24.3 / 1001	25.4 / 1001	26.5 / 1002	27.6 / 1002	28.6 / 1002	29.6 / 1002	30.6 / 1002	31.6 / 1002
12	21.8 / 1001	22.9 / 1001	24. / 1001	25.1 / 1001	26.1 / 1001	27.2 / 1001	28.2 / 1001	29.2 / 1001	30.2 / 1001	31.2 / 1001
13	21.5 / 1001	22.6 / 1001	23.6 / 1001	24.7 / 1001	25.7 / 1001	26.8 / 1001	27.8 / 1001	28.8 / 1001	29.8 / 1001	30.8 / 1001
14	21.2 / 1000	22.3 / 1000	23.3 / 1000	24.3 / 1000	25.3 / 1000	26.4 / 1000	27.4 / 1000	28.4 / 1000	29.4 / 1000	30.4 / 1000
15	21. / 1000	22. / 1000	23. / 1000	24. / 1000	25. / 1000	26. / 1000	27. / 1000	28. / 1000	29. / 1000	30. / 1000
16	20.7 / 1000	21.7 / 1000	22.7 / 1000	23.7 / 1000	24.7 / 1000	25.7 / 1000	26.6 / 1000	27.6 / 1000	28.6 / 1000	29.6 / 1000
17	20.4 / 999	21.4 / 999	22.4 / 999	23.4 / 999	24.4 / 999	25.4 / 999	26.3 / 999	27.3 / 999	28.2 / 999	29.2 / 999
18	20.1 / 999	21.1 / 999	22. / 999	23. / 999	24. / 999	25. / 999	25.9 / 999	26.9 / 999	27.8 / 999	28.8 / 999
19	19.8 / 999	20.8 / 999	21.7 / 999	22.7 / 999	23.6 / 999	24.6 / 998	25.5 / 998	26.5 / 998	27.4 / 998	28.4 / 998
20	19.5 / 999	20.5 / 998	21.4 / 998	22.4 / 998	23.3 / 998	24.3 / 998	25.2 / 998	26.1 / 998	27.1 / 998	28. / 998
21	19.1 / 998	20.1 / 998	21.1 / 998	22.1 / 998	23. / 998	23.9 / 998	24.8 / 998	25.7 / 998	26.7 / 997	27.6 / 997
22	18.8 / 998	19.8 / 998	20.7 / 998	21.7 / 997	22.6 / 997	23.6 / 997	24.4 / 997	25.3 / 997	26.3 / 997	27.2 / 997
23	18.5 / 998	19.5 / 997	20.4 / 997	21.4 / 997	22.3 / 997	23.2 / 997	24.1 / 997	25. / 997	25.9 / 997	26.8 / 997
24	18.3 / 997	19.2 / 997	20.1 / 997	21.1 / 997	21.9 / 997	22.8 / 997	23.7 / 997	24.6 / 996	25.5 / 996	26.4 / 996
25	18. / 997	18.9 / 997	19.8 / 997	20.7 / 997	21.6 / 996	22.5 / 996	23.3 / 996	24.3 / 996	25.2 / 996	26.1 / 996
26	17.7 / 997	18.6 / 996	19.5 / 996	20.4 / 996	21.3 / 996	22.2 / 996	23. / 996	23.9 / 996	24.8 / 995	25.7 / 995
27	17.4 / 996	18.3 / 996	19.2 / 996	20.1 / 996	20.9 / 996	21.8 / 996	22.7 / 996	23.6 / 996	24.4 / 995	25.3 / 995
28	17. / 996	18. / 996	18.9 / 996	19.7 / 995	20.6 / 995	21.5 / 995	22.3 / 995	23.2 / 995	24. / 995	24.9 / 994
29	16.7 / 996	17.6 / 996	18.5 / 995	19.4 / 995	20.3 / 995	21.1 / 995	21.9 / 995	22.8 / 994	23.7 / 994	24.5 / 994
30	16.4 / 995	17.3 / 995	18.2 / 995	19.1 / 995	19.9 / 995	20.8 / 994	21.6 / 994	22.5 / 994	23.3 / 994	24.2 / 994

TEMP.	31 c.	32 c.	33 c.	34 c.	35 c.	36 c.	37 c.	38 c.	39 c.	40 c.
0°	37.3 1009	38.3 1009	39.2 1009	40.2 1009	41.1 1009	42.1 1010	43.1 1010	44. 1010	45. 1010	45.9 1011
1	36.8 1008	37.8 1008	38.8 1008	39.8 1008	40.8 1009	41.8 1009	42.7 1009	43.7 1009	44.6 1010	45.5 1010
2	36.4 1007	37.4 1007	38.4 1008	39.4 1008	40.4 1008	41.4 1008	42.3 1008	43.3 1009	44.2 1009	45.1 1009
3	36. 1007	37. 1007	38. 1007	39. 1007	40. 1007	41. 1008	42. 1008	42.9 1008	43.9 1008	44.8 1008
4	35.5 1006	36.5 1006	37.5 1006	38.5 1007	39.5 1007	40.5 1007	41.5 1007	42.5 1007	43.5 1007	44.4 1008
5	35.1 1005	36.1 1006	37.1 1006	38.1 1006	39.1 1006	40.1 1006	41.1 1007	42.1 1007	43.1 1007	44. 1007
6	34.7 1005	35.7 1005	36.7 1005	37.7 1005	38.7 1005	39.7 1006	40.7 1006	41.6 1006	42.6 1006	43.6 1006
7	34.2 1005	35.2 1005	36.2 1004	37.2 1005	38.2 1005	39.2 1005	40.2 1005	41.2 1005	42.2 1005	43.2 1005
8	33.8 1005	34.8 1004	35.8 1004	36.8 1004	37.8 1005	38.8 1004	39.8 1004	40.8 1004	41.8 1004	42.8 1005
9	33.4 1003	34.4 1003	35.4 1003	36.4 1003	37.4 1004	38.4 1004	39.4 1004	40.4 1004	41.4 1004	42.4 1004
10	33. 1003	34. 1002	35. 1003	36. 1003	37. 1003	38. 1003	39. 1003	40. 1003	41. 1003	42. 1003
11	32.6 1002	33.6 1002	34.6 1002	35.6 1002	36.6 1002	37.6 1002	38.6 1002	39.6 1002	40.6 1003	41.6 1003
12	32.2 1001	33.2 1001	34.2 1001	35.2 1002	36.2 1002	37.2 1002	38.2 1002	39.2 1002	40.2 1002	41.2 1002
13	31.8 1001	32.8 1001	33.8 1001	34.8 1001	35.8 1001	36.8 1001	37.8 1001	38.8 1001	39.8 1001	40.8 1001
14	31.4 1000	32.4 1000	33.4 1001	34.4 1001	35.4 1001	36.4 1001	37.4 1001	38.4 1001	39.4 1001	40.4 1001
15	31. 1000	32. 1000	33. 1000	34. 1000	35. 1000	36. 1000	37. 1000	38. 1000	39. 1000	40. 1000
16	30.6 1000	31.6 1000	32.5 999	33.5 999	34.5 999	35.5 999	36.5 999	37.5 999	38.5 999	39.5 999
17	30.2 999	31.2 999	32.1 999	33.1 999	34.1 999	35.1 999	36.1 999	37.1 999	38.1 999	39.1 999
18	29.8 999	30.8 999	31.7 998	32.7 998	33.7 998	34.7 998	35.7 998	36.7 998	37.7 998	38.7 998
19	29.4 998	30.4 998	31.3 998	32.3 998	33.3 998	34.3 998	35.3 998	36.3 998	37.3 997	38.3 997
20	29. 998	30. 998	30.9 997	31.9 997	32.9 997	33.9 997	34.9 997	35.9 997	36.9 997	37.9 997
21	28.6 997	29.6 997	30.5 997	31.5 997	32.5 997	33.5 997	34.5 997	35.5 996	36.5 996	37.5 996
22	28.2 997	29.2 997	30.1 996	31.1 996	32.1 996	33.1 996	34.1 996	35.1 996	36.1 996	37.1 996
23	27.8 996	28.8 996	29.7 996	30.7 996	31.7 996	32.7 996	33.7 995	34.7 995	35.7 995	36.7 995
24	27.4 996	28.4 996	29.3 995	30.3 995	31.3 995	32.3 995	33.3 995	34.3 995	35.3 995	36.3 994
25	27. 995	28. 995	28.9 995	29.9 994	30.9 995	31.9 994	32.9 994	33.9 994	34.9 994	35.9 994
26	26.6 995	27.6 995	28.5 994	29.5 994	30.5 994	31.5 994	32.5 994	33.5 994	34.5 993	35.5 993
27	26.2 995	27.2 994	28.1 994	29.1 994	30.1 994	31.1 993	32.1 993	33.1 993	34.1 993	35.1 993
28	25.8 994	26.8 994	27.7 993	28.7 993	29.7 994	30.7 993	31.7 993	32.7 993	33.7 992	34.7 992
29	25.4 994	26.4 993	27.3 993	28.3 993	29.3 993	30.3 992	31.3 992	32.3 992	33.3 992	34.3 992
30	25.1 993	26. 993	26.9 993	27.9 993	28.9 992	29.9 992	30.9 992	31.9 991	32.9 991	33.9 991

TEMP.	45 c.	50 c.	55 c.	60 c.	65 c.	75 c.	80 c.	85 c.	90 c.	95 c.
0°	50.7 1011	55.4 1012	60.2 1012	65. 1013	69.9 1014	79.5 1014	84.3 1014	88.9 1014	93 6 1015	98. 1015
1	50.3 1010	55.1 1011	59.9 1011	64.7 1012	69.6 1013	79.2 1013	84. 1013	88.7 1013	93.3 1014	97.8 1014
2	49.9 1010	54.7 1010	59.5 1010	64.4 1011	69.3 1011	78.9 1012	83.7 1012	88.5 1012	93.1 1013	97.6 1012
3	49.6 1009	54.3 1009	59.2 1009	64.1 1010	68.9 1010	78.6 1011	83.5 1011	88 2 1011	92.9 1012	97.4 1012
4	49.2 1008	54. 1009	58.9 1009	63.7 1009	68.6 1010	78.3 1010	83.2 1010	87.9 1011	92.7 1011	97.2 1011
5	48.8 1007	53.6 1008	58.5 1008	63.4 1008	68.3 1009	78. 1009	82.9 1009	87.7 1009	92.4 1010	97. 1010
6	48.4 1007	53 3 1007	58.1 1007	63. 1008	68. 1008	77.7 1008	82.6 1009	87.4 1009	92.2 1009	96.8 1009
7	48.1 1006	52.9 1006	57.8 1006	62.7 1007	67.6 1007	77.4 1007	82.3 1008	87.2 1008	91.9 1008	96.6 1008
8	47.7 1005	52.6 1005	57.5 1006	62.4 1006	67 3 1006	77.1 1006	82. 1007	86.9 1007	91.7 1007	96.4 1007
9	47.3 1004	52.2 1005	57.1 1005	62. 1005	67. 1005	76.8 1005	81 7 1006	86 6 1006	91 5 1006	96.2 1006
10	46 9 1004	51.8 1004	56.8 1005	61.7 1005	66.7 1005	76.5 1005	81.5 1005	86.4 1005	91.2 1005	96. 1005
11	46.6 1003	51.5 1003	56.4 1003	61.4 1003	66 4 1003	76.2 1004	81.2 1004	86.1 1004	91. 1004	95.8 1004
12	46 2 1002	51.1 1002	56. 1002	61. 1002	66. 1002	75.9 1003	80 9 1003	85.8 1003	90.7 1003	95.6 1003
13	45.8 1002	50.8 1002	55.7 1002	60.7 1002	65.7 1002	75.6 1002	80.6 1002	85.5 1002	90.5 1002	95.4 1002
14	45.4 1001	50.4 1001	55.3 1001	60.3 1001	65.3 1001	75.3 1001	80.3 1001	85.3 1001	90.2 1001	95.2 1001
15	45. 1000	50. 1000	55. 1000	60. 1000	65. 1000	75. 1000	80. 1000	85. 1000	90. 1000	95. 1000
16	44.6 999	49.6 999	54.6 999	59.6 999	64.7 999	74.7 999	79.7 999	84.7 999	89.7 999	94.8 999
17	44.2 998	49.3 998	54.3 998	59.3 998	64.3 998	74.3 998	79.4 998	84.4 998	89.5 998	94 6 998
18	43.8 998	48.9 998	53.9 998	58.9 997	64. 997	74. 997	79.1 997	84.1 997	89.2 997	94.3 997
19	43.5 997	48.5 997	53.6 997	58.6 997	63.7 997	73.7 996	78.8 996	83.9 996	88.9 996	94 1 996
20	43 1 996	48 2 996	53.2 996	58 2 996	63.3 996	73.4 996	78.5 995	83.6 995	88.7 995	93.9 995
21	42 7 996	47.8 995	52.9 995	57.9 995	63. 995	73.1 994	78.2 994	83.3 994	88.4 994	93.7 994
22	42.3 995	47.4 995	52.5 994	57 5 994	62.7 994	72.8 993	77.9 993	83 993	88.2 993	93 4 993
23	41.9 994	47 994	52 1 994	57.1 993	62.3 993	72.5 992	77 6 992	82.7 992	87.9 992	93.2 992
24	41.5 994	46.6 993	51.8 993	56.8 992	62. 992	72.2 992	77.3 991	82.4 991	87.6 991	93. 991
25	41.1 993	46.3 993	51.4 992	56.5 992	61.6 991	71.8 991	77. 991	82.1 990	87.4 990	92.7 990
26	40.7 992	45.9 992	51. 991	56.1 991	61.3 990	71.5 990	76.7 990	81.8 989	87.1 989	92.5 989
27	40.3 992	45.5 991	50.7 990	55.8 990	60.9 990	71.2 989	76.3 989	81.5 988	86 8 989	92.2 988
28	39.9 991	45.1 990	50.3 990	55.4 989	60.6 989	70.9 988	76. 988	81.2 987	86.5 987	92. 987
29	39.5 991	44.7 990	49.9 989	55. 988	60.2 988	70.6 987	75.7 987	80.9 986	86.2 986	91.7 986
30	39.1 990	44.3 989	49.6 988	54.7 988	59.9 987	70.3 986	75.4 986	80.6 985	86. 985	91.5 985

Dans la première colonne verticale, à gauche, sont inscrits les degrés de température ordinaire (de zéro à + 30 degrés). La première colonne horizontale contient les 100 degrés qui peuvent être accusés par l'alcoomètre, ou les centièmes d'alcool en volume indiqués par l'instrument à la température de l'expérience. Pour savoir le véritable degré, c'est-à-dire celui que l'alcoomètre marquerait si la température était *normale* ou de + 15 degrés, on prend, dans la première colonne verticale des températures, le chiffre indiqué par le thermomètre au moment de l'expérience, et dans la première ligne horizontale des centièmes alcoométriques, le nombre trouvé sur l'alcoomètre au niveau du liquide distillé. Supposons, par exemple, qu'on ait opéré à + 23 degrés, et que l'alcoomètre, à cette température, ait marqué 47 centièmes, on prendra 23 dans la colonne verticale des températures et 47 dans la colonne horizontale des centièmes. Les deux nombres feront trouver le véritable degré alcoométrique, comme on trouverait leur produit dans une table de multiplication. Ainsi l'on descendra dans la colonne verticale en tête de laquelle se trouve 47, jusqu'à la rencontre de la colonne horizontale commençant par 23, et on trouvera le nombre 43.9 pour le degré cherché ou la *force réelle* du liquide *en volume d'alcool pur*.

Quand nous trouvons pour cette force 43°.9, comme dans notre exemple, nous voyons en même temps le nombre 994 au-dessous de ces 43.9. Cela veut dire que 1000 litres du liquide, dont la force apparente a été prise à + 23 degrés et trouvée 47 centièmes, se réduisent à 994 litres quand le liquide descend à + 15 degrés où sa force réelle est 43°.9. Il faut donc tenir compte de ce changement de volume; car, d'après Gay-Lussac, l'erreur serait très-sensible.

« Les variations qui résultent des deux causes réunies peuvent » s'élever à plus de 12 pour 100 de la valeur du liquide spiritueux, » de zéro à 30 degrés, et il n'est pas permis d'en négliger la cor- » rection. »

Dans beaucoup de circonstances, le commerçant ou le chimiste ne peuvent se soustraire à cette nécessité. Dans la mesure de l'alcool dont nous nous occupons en ce moment et où nous avons recueilli

100 c. c., je suppose, il ne nous suffit pas de connaître la force réelle, qui est 43c.9; il faut en outre tenir compte du changement de volume, puisque les 100 c. c. seraient réduits par le refroidissement à + 15 degrés au volume :

$$100^{cc} \times \frac{994}{1000} = 99^{c}.4.$$

C'est ce volume qui renferme 43.9 centièmes d'alcool, et nous avons en réalité $43.9 \times 99.4 = 43.6$ volumes d'alcool pur.

Le liquide spiritueux examiné contient la moitié de ce nombre, ou 21.80 pour 100 d'alcool.

La quantité d'alcool contenue dans un liquide spiritueux s'obtient immédiatement d'après l'indication de l'instrument en multipliant le nombre qui exprime le volume du liquide spiritueux par la richesse de ce même liquide.

Par exemple, une pièce d'esprit de 728 litres de la richesse 89.7 ou 0.897 contient :

```
   728
 0.897
 -----
  5096
 6552
5824
------
653016
```

Soit 653lit,016 d'alcool absolu.

De même 47 pièces d'eau-de-vie à 54c,5 représentant chacune en moyenne 630 litres contiennent :

```
   630
    47
 -----
  4410
 2520
 -------
 29.610 litres d'eau-de-vie.
  0.545
 -------
 148050
118440
148050
--------
16137.450 d'alcool absolu.
```

Soit 16137lit,450

313. Gay-Lussac a fait observer (*Instruction* de 1824) que les résultats peuvent être obtenus avec toute l'exactitude voulue en suivant les deux règles suivantes :

Règle première. — Pour la FORCE, négligez d'abord la fraction de la force apparente observée; cherchez ensuite la force réelle correspondant au nombre entier, et au résultat ajoutez la fraction.

Ainsi, soit 58,5 par exemple, nous cherchons pour 58, en négligeant la fraction 0.5, de la force apparente 58.5.

Nous trouvons la force réelle correspondante.....	56.9
En y ajoutant la fraction.....	0.5
Nous obtenons.....	57.4

comme dans le premier cas.

Règle deuxième. — Pour la TEMPÉRATURE, prenez le nombre entier le plus près du nombre fractionnaire observé.

Deuxième exemple. — On donne 100 litres d'un esprit dont la force apparente est 86.7 à 23°,4, quelle en est la force réelle?

Au lieu de 23°,4, prenons seulement 23 et au lieu de 86^{cc}.7 prenons 86. Pour ces nombres, nous trouvons la force réelle 83^{cc}.8, ajoutons 0^{cc}.7 que nous avions négligé, nous avons 84^{cc}.5. Nous pourrions nous en tenir là, l'erreur relative à 0°.4 que nous négligeons encore est très-faible. Mais si nous voulons ne pas la commettre, nous observerons que de 23 degrés à 24 degrés, le titre est modifié de 83^{cc}.8 à 83^{cc}.5, différence 0^{cc}.3; 0°.4 représente donc $0.4 \times 0.3 = 0.12$ à diminuer de 83^{cc}.5. Le véritable titre est 83.38.

Nous commettions une erreur de 0^{cc}.12, c'est-à-dire moins de 0^{c}.2 ou 1/5 de degré.

Si l'on avait des fractions à la fois pour l'alcoomètre et pour le thermomètre, on n'aurait pas plus de peine à en tenir compte. Admettons avoir obtenu 72^{c}.6 à + 21°.4. En appliquant nos deux règles, nous cherchons ce que représentent

72 centièmes à 21°, nous trouverons.....	70.1
Nous ajouterons les 0.6 négligés.....	0.6
Et le total.....	70.7

exprimera d'une manière bien assez exacte la force demandée. Si

l'on voulait tenir compte des 0°.4 de température, on remarquerait que la différence pour 21 et 22 degrés est 0.3, dont les 0.4 font seulement 0.12, et l'on retrancherait cette fraction de 70.7, ce qui donnerait 70.6. On peut, dans la plupart des applications industrielles, négliger ces différences qui n'ont même pas une grande importance dans le laboratoire.

Cette première table nous montre, avec la force réelle du liquide, un deuxième élément de la question fort important, c'est le volume que prend le liquide quand, au lieu de la température à laquelle on en prend le degré alcoométrique apparent, on le considère à la température normale, + 15 degrés, pour laquelle nous connaissons maintenant la force réelle. Ce volume est indiqué par le nombre en petits chiffres inscrits sous celui de la force réelle.

Si nous avions eu + 6°.8, nous aurions, d'après la règle, cherché la force à + 7 degrés, et le nombre 87.2 n'aurait donné aucune erreur importante.

En général, les erreurs ainsi commises ne dépassent pas 1/5 de degré de l'alcoomètre.

314. Au moyen de la table de la *force réelle*, il est aisé de reconnaître l'identité d'un liquide spiritueux à quelque température qu'on l'examine, depuis zéro jusqu'à + 30°. Il suffit de prendre la force apparente à chaque température et de la convertir en force réelle.

1er *Exemple.* — On expédie un esprit de Lille à Marseille; à Lille on a : température + 6 degrés; force apparente 80 c., force réelle 82.6; à Marseille on trouve, température + 25 degrés, force apparente 85.4, force réelle 82.5.

Les forces réelles 82.6 et 82.5 diffèrent très-peu, malgré l'apparence; on en conclut qu'il y a identité.

Le volume est altéré : il est plus grand à Marseille; mais c'est une apparence, il est le même au fond, c'est-à-dire à la même température, et la force, ou richesse, n'a pas changé.

Si l'on veut tenir compte des changements de volume, on cherche

dans la première table, les nombres des volumes pour chaque température; le calcul indiqué plus haut donne :

1000	litres d'alcool	à 82.5	et à + 15°	deviennent :
1000	—	80.0	à + 6°	—
1019	—	85.4	à + 25°	—

Remarque. — Lorsqu'on ne voudra pas tenir compte de la variation de volume que la chaleur fait éprouver aux liquides spiritueux (variation que dans le commerce on conviendra parfois de négliger), les forces réelles, telles que les donne la table, exprimeraient immédiatement la richesse de 100 litres d'un liquide spiritueux ou celle de 1000 litres, en supprimant la décimale. On doit cependant remarquer que la variation de volume entre les extrêmes zéro et 30 degrés de température s'élève pour les esprits à environ 3 centièmes. Au reste, la table de la force réelle où sont inscrits les volumes fait connaître l'étendue de cette variation dans chaque cas particulier et par conséquent les circonstances où l'on en jugera la correction nécessaire.

818. La deuxième table de Gay-Lussac donne la richesse en alcool ou le nombre de litres d'alcool, à la température de + 15 degrés, que contiennent 100 litres d'un liquide spiritueux pour chaque indication de l'alcoomètre à toutes les températures, de zéro à 30 degrés. Voici cette table tout entière :

TEMP.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
0°	1.3	2.4	3.4	4.4	5.4	6.5	7.5	8.6	9.7	10.9	12.2	13.4	14.7	16.1	17.5	19	20.4	21.7	23	4.3
1												13.4	14.7	16	17.3	18.7	20.1	21.4	22.7	24
2												13.4	14.7	16	17.2	18.6	19.9	21.2	22.4	23.7
3												13.3	14.6	15.9	17.1	18.3	19.7	20.9	22.1	23.4
4												13.3	14.5	15.8	16.9	18.1	19.4	20.7	21.9	23.1
5	1.4	2.5	3.5	4.5	5.5	6.6	7.7	8.7	9.8	10.9	12.1	13.2	14.4	15.7	16.8	18	19.2	20.5	21.6	22.8
6												13.1	14.3	15.6	16.7	17.8	19	20.3	21.4	22.5
7												13	14.2	15.4	16.6	17.7	18.8	20	21	22.1
8												13	14.1	15.3	16.4	17.5	18.6	19.7	20.7	21.8
9												12.9	14	15.1	16.2	17.3	18.4	19.5	20 5	21.6
10	1.4	2.4	3.4	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.6	11.7	12.7	13.8	14.9	16	17	18.1	19.2	20.2	21.3
11	1.3	2 4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.4	8.4	9.4	10.5	11.6	12.6	13.6	14.7	15.8	16.8	17.9	19	20	21
12	1.2	2.3	3.3	4.3	5.3	6.3	7.3	8.3	9·3	10.4	11.5	12.5	13.5	14.6	15.6	16.6	17.6	18.7	19.7	20.7
13	1.2	2.2	3.2	4.2	5.2	6.2	7.2	8.2	9.2	10.3	11.4	12.4	13.4	14.4	15.4	16.4	17.4	18.5	19.5	20.5
14	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.1	10.2	11.2	12.2	13.2	14.2	15.2	16.2	17.2	18.2	19.2	20.2
15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
16	0.9	1.9	2.9	3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.9	9.9	10.9	11.9	12.9	13.9	14.9	15.9	16.9	17.8	18.7	19.7
17	0.8	1.8	2.8	3.8	4.8	5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.7	12.7	13.7	14.7	15.6	16.6	17.5	18.4	19.4
18	0.7	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7	10.7	11.6	12.5	13.5	14.5	15.4	16.3	17.3	18.2	19.1
19	0.6	1.6	2.6	3.6	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5	11.4	12.4	13.3	14.3	15.2	16.1	17	17.9	18.8
20	0.5	1.5	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.3	8.3	9.3	10.3	11.2	12.2	13.1	14	14.9	15.8	16.7	17.6	18.5
21	0.4	1.4	2.3	3.3	4.3	5.2	6.2	7.1	8.1	9.1	10.1	11	11.9	12.8	13.7	14.6	15.5	16.4	17.3	18.2
22	0.3	1.3	2.2	3.2	4.1	5.1	6.1	7	7.9	8.9	9.9	10.8	11.7	12 6	13.5	14.4	15.3	16.2	17	17.9
23	0.1	1.1	2.1	3.1	4	4.9	5.9	6.8	7.8	8.7	9.7	10.6	11.5	12.4	13.3	14.1	15	15.9	16.7	17.6
24	0.0	1	1.9	2.9	3.8	4.8	5.8	6.7	7.6	8.5	9.5	10.4	11.3	12.2	13.1	13.9	14.8	15.7	16.5	17.4
25	....	0.8	1.7	2.7	3.6	4.6	5.5	6.5	7.4	8.3	9.3	10.2	11.1	12	12.8	13.6	14.5	15.4	16.2	17.1
26	....	0.7	1.6	2.6	3.5	4.4	5.4	6.3	7.2	8.1	9	9.9	10.8	11.7	12.6	13.4	14.2	15.1	15.9	16.7
27	....	0.5	1.5	2.4	3.3	4.3	5.2	6.1	7	7.9	8.8	9.7	10.6	11.5	12.3	13.1	13.9	14.8	15.6	16.4
28	....	0.3	1.3	2.2	3.1	4.1	5	5.9	6.8	7.7	8.6	9.5	10.3	11.2	12	12.8	13.6	14.4	15.2	16
29	....	0.1	1.1	2	2.9	3.9	4.8	5.7	6.6	7.5	8.4	9.2	10.1	11	11.7	12.5	13.3	14.1	14.9	15.7
30	...	0.0	0.9	1.9	2.8	3.7	4.6	5.5	6.4	7.3	8.1	9	9.8	10.7	11.5	12.3	13	13.8	14.6	15.4

TEMP.	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	36°	37°	38°	39°	40°
0°	25.7	27.1	28.5	29.9	31.1	32.3	33.4	34.5	35.6	36.6	37.6	38.6	39.6	40.6	41.5	42.5	43.5	44.4	45.4	46.4
1	25.4	26.8	28.1	29.4	30.6	31.8	32.9	34	35.1	36.1	37.1	38.1	39.1	40.1	41.2	42.2	43.1	44.1	45	46
2	25	26.4	27.6	28.9	30.2	31.4	32.5	33.5	34.6	35.6	36.7	37.7	38.7	39.7	40.7	41.7	42.7	43.7	44.6	45.5
3	24.7	26	27.3	28.6	29.8	31	32.1	33.1	34.1	35.2	36.2	37.3	38.3	39.3	40.3	41.3	42.3	43.2	44.2	45.2
4	24.4	25.7	26.9	28.1	29.3	30.6	31.6	32.7	33.7	34.7	35.7	36.7	37.7	38.8	39.8	40.8	41.8	42.8	43.8	44.8
5	24.1	25.3	26.5	27.7	28.9	30.1	31.2	32.3	33.3	34.3	35.3	36.3	37.3	38.3	39.3	40.3	41.4	42.4	43.4	44.3
6	23.7	25	26.1	27.3	28.5	29.7	30.8	31.8	32.8	33.8	34.9	35.9	36.9	37.9	38.9	39.9	40.9	41.9	42.9	43.9
7	23.4	24.7	25.8	27	28.1	29.3	30.3	31.3	32.3	33.3	34.3	35.4	36.4	37.4	38.4	39.4	40.4	41.4	42.4	43.4
8	23	24.2	25.4	26.6	27.7	28.9	29.9	30.9	31.9	32.9	33.9	34.9	35.9	36.9	38	39	40	41	42	43
9	22.7	23.9	25	26.2	27.3	28.5	29.5	30.5	31.5	32.5	33.5	34.5	35.5	36.5	37.5	38.6	39.6	40.6	41.6	42.6
10	22.4	23.5	24.6	25.8	26.9	28	29.1	30.1	31.1	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1	37.1	38.1	39.1	40.1	41.1	42.1
11	22.1	23.2	24.3	25.4	26.5	27.7	28.7	29.7	30.7	31.7	32.7	33.7	34.7	35.7	36.7	37.7	38.7	39.7	40.7	41.7
12	21.8	22.9	24	25.1	26.1	27.2	28.2	29.2	30.2	31.2	32.2	33.2	34.3	35.3	36.3	37.3	38.3	39.3	40.3	41.3
13	21.5	22.6	23.7	24.7	25.7	26.8	27.8	28.8	29.8	30.8	31.8	32.8	33.8	34.8	35.8	36.8	37.8	38.8	39.8	40.9
14	21.2	22.3	23.3	24.3	25.3	26.4	27.4	28.4	29.4	30.4	31.4	32.4	33.4	34.4	35.4	36.4	37.4	38.4	39.4	40.4
15	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
16	20.7	21.7	22.7	23.7	24.7	25.7	26.6	27.6	28.6	29.6	30.6	31.6	32.5	33.5	34.5	35.5	36.5	37.5	38.5	39.5
17	20.4	21.4	22.4	23.4	24.4	25.4	26.3	27.3	28.2	29.2	30.2	31.2	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1	37.1	38.1	39.1
18	20.1	21.1	22	23	24	25	25.9	26.9	27.8	28.8	29.8	30.8	31.7	32.6	33.6	34.6	35.6	36.6	37.6	38.6
19	19.8	20.8	21.7	22.7	23.6	24.6	25.5	26.4	27.3	28.3	29.3	30.3	31.2	32.2	33.2	34.2	35.2	36.2	37.2	38.2
20	19.5	20.5	21.4	22.4	23.3	24.3	25.2	26.1	27	27.9	28.9	29.9	30.8	31.8	32.8	33.8	34.8	35.8	36.8	37.8
21	19.1	20.1	21.1	22.1	22.9	23.9	24.8	25.6	26.6	27.5	28.5	29.5	30.4	31.4	32.4	33.4	34.4	35.4	36.4	37.4
22	18.8	19.8	20.7	21.6	22.5	23.5	24.3	25.2	26.2	27.1	28.1	29.1	30	31	32	33	34	35	36	36.9
23	18.5	19.4	20.3	21.3	22.2	23.1	24	24.9	25.8	26.7	27.7	28.7	29.6	30.6	31.6	32.6	33.5	34.5	35.5	36.5
24	18.2	19.1	20	21	21.8	22.7	23.6	24.5	25.4	26.3	27.3	28.3	29.2	30.2	31.1	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1
25	17.9	18.8	19.7	20.6	21.5	22.4	23.2	24.2	25.1	26	26.9	27.9	28.8	29.7	30.7	31.7	32.7	33.7	34.7	35.7
26	17.6	18.5	19.4	20.3	21.2	22.1	22.9	23.8	24.7	25.6	26.5	27.5	28.4	29.3	30.3	31.3	32.3	33.3	34.3	35.3
27	17.3	18.2	19.1	20.1	20.8	21.7	22.6	23.5	24.3	25.2	26.1	27.1	27.9	28.9	29.9	30.9	31.9	32.9	33.9	34.8
28	16.9	17.9	18.8	19.6	20.5	21.4	22.2	23.1	23.9	24.8	25.7	26.6	27.5	28.5	29.5	30.5	31.5	32.5	33.5	34.4
29	16.6	17.5	18.4	19.3	20.2	21	21.8	22.7	23.6	24.4	25.2	26.2	27.1	28.1	29.1	30.1	31.1	32.1	33.1	34
30	16.3	17.2	18.1	19	19.8	20.7	21.5	22.4	23.2	24	24.9	25.8	26.7	27.7	28.7	29.7	30.7	31.6	32.6	33.6

TEMP.	41°	42°	43°	44°	45°	46°	47°	48°	49°	50°	51°	52°	53°	54°	55°	56°	57°	58°	59	60°
0°	47.4	48.4	49.3	50.3	51.3	52.3	53.2	54.1	55.1	56.1	57.1	58	59	59.9	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.8
1	47	48	48.9	49.9	50.8	51.8	52.8	53.7	54.7	55.7	56.7	57.6	58.6	59.6	60.6	61.6	62.5	63.5	64.5	65.5
2	46.5	47.5	48.5	49.5	50.4	51.4	52.3	53.3	54.3	55.3	56.3	57.2	58.2	59.2	60.2	61.2	62.1	63.1	64.1	65.1
3	46.2	47.1	48.1	49	50	51	52	52.9	53.9	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.8	61.7	62.7	63.7	64.7
4	45.8	46.7	47.7	48.7	49.6	50.6	51.5	52.5	53.5	54.5	55.5	56.5	57.4	58.4	59.4	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3
5	45.3	46.2	47.2	48.2	49.2	50.2	51.1	52.1	53.1	54	55	56	57	58	59	60	60.9	61.9	62.9	63.9
6	44.9	45.8	46.8	47 8	48.8	49.8	50.8	51.7	52.7	53.7	54.7	55.6	56.6	57.5	58.5	59.5	60.5	61.5	62.5	63.5
7	44.4	45.4	46.4	47.4	48.4	49.4	50.4	51.3	52.3	53.2	54.2	55.2	56.2	57.1	58.1	59.1	60.1	61.1	62.1	63.1
8	44	45	46	47	47.9	48.9	49.9	50.9	51.9	52.9	53.9	54.9	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.8	61.8	62.8
9	43.6	44.6	45.6	46.6	47.5	48.5	49.5	50.5	51.5	52.5	53.5	54.5	55.4	56.4	57.4	58.4	59.4	60.4	61.4	62.4
10	43.1	44.1	45.1	46.1	47.1	48.1	49.1	50.1	51.1	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
11	42.7	43.7	44.7	45.7	46.7	47.7	48.7	49.7	50.7	51.7	52.7	53.7	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6	60.6	61.6
12	42.3	43.3	44.3	45.3	46.3	47.3	48.3	49.3	50.3	51.2	52.2	53.2	54.2	b5.2	56.2	57.2	58.2	59.2	60.2	61.2
13	41.9	42.9	43.9	44.9	45.9	46.9	47.9	48.9	49.9	50.9	51.9	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.8
14	41.4	42.4	43.4	44.4	45.4	46.4	47.4	48.4	49.4	50.4	51.4	52.4	53.4	54.4	55.4	56.4	57.4	58.4	59.4	60.4
15	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
16	40.6	41.6	42.6	43.6	44.6	45.6	46.6	47.6	48.6	49.6	50.6	51.6	52.6	53.6	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6
17	40.1	41.1	42.1	43.1	44.1	45.2	46.2	47.2	48.2	49.2	50.2	51.2	52.2	53.2	54.2	55.2	56.2	57.2	58.2	59.2
18	39.7	40.7	41.7	42.7	43.7	44.8	45.8	46.8	47.8	48.8	49.8	50.8	51.8	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8
19	39.3	40.3	41.3	42.4	43.4	44.4	45.4	46.4	47.4	48.4	49.4	50.4	51.4	52.4	53.4	54.4	55.4	56.4	57.4	58.4
20	38.9	39.9	40.9	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
21	38.4	39.4	40.4	41.5	42.5	43.5	44.6	45.6	46.6	47.6	48.6	49.6	50.6	51.6	52.6	53.6	54.6	55.6	56.6	57.6
22	38	39	40	41.1	42.1	43.1	44.1	45.1	46.1	47.1	48.1	49.1	50.1	51.1	52.2	53.2	54.2	55.2	56.2	57.2
23	37.6	38.6	39.6	40.6	41.6	42.6	43.6	44.6	45.7	46.7	47.7	48.8	49.8	50.8	51.8	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8
24	37.2	38.2	39.2	40.2	41.2	42.2	43.3	44.3	45.3	46.3	47.3	48.4	49.4	50.4	51.4	52.4	53.4	54.4	55.4	56.4
25	36.7	37.7	38.7	39.8	40.8	41.9	42.9	43.9	44.9	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
26	36.3	37.3	38.3	39.4	40.4	41.5	42.5	43.5	44.5	45.5	46.5	47.5	48.5	49.5	50.5	51.5	52.5	53.5	54.5	55.6
27	35.9	36.9	37.9	39	40	41.1	42.1	43.1	44.1	45.1	46.1	47.1	48.1	49.1	50.2	51.2	52.2	53.2	54.2	55.2
28	35.4	36.5	37.5	38.6	39.6	40.6	41.6	42.6	43.7	44.7	45.7	46.7	47.7	48.7	49.8	50.8	51.8	52.8	53.8	54.8
29	35	36	37.1	38.1	39.1	40.2	41.2	42.2	43.3	44.3	45.3	46.3	47.3	48.4	49.4	50.4	51.4	52.4	53.4	54.4
30	34.6	35.6	36.6	37.7	38.7	39.8	40.8	41.8	42.8	43.8	44.9	45.9	47	48	49	50	51	52	53	54

TEMP.	61°	62°	63°	64°	65°	66°	67°	68°	69°	70°	71°	72°	73°	74°	75°	76°	77°	78°	79°	80°
0°	66.8	67.8	68.8	69.8	70.8	71.7	72.7	73.7	74.7	75.7	76.6	77.6	78.6	79.6	80.6	81.6	82.6	83.6	84.5	85.5
1	66.5	67.5	68.5	69.4	70.4	71.3	72.3	73.3	74.3	75.3	76.2	77.2	78.2	79.2	80.2	81.2	82.2	83.2	84.2	85.1
2	66.1	67.1	68.1	69.1	70.1	71	71.9	72.9	73.9	74.9	75.9	76.9	77.9	78.9	79.9	80.9	81.9	82.9	83.8	84.7
3	65.6	66.6	67.6	68.6	69.6	70.6	71.6	72.6	73.6	74.5	75.5	76.5	77.5	78.5	79.5	80.5	81.5	82.5	83.4	84.4
4	65.3	66.3	67.3	68.3	69.3	70.2	71.2	72.2	73.2	74.1	75.1	76.1	77.1	78.1	79.1	80.1	81.1	82.1	83	84
5	64.9	65.9	66.9	67.9	68.9	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8	74.8	75.7	76.7	77.7	78.7	79.7	80.7	81.7	82.7	83.7
6	64.5	65.5	66.5	67.5	68.5	69.5	70.5	71.5	72.5	73.4	74.4	75.3	76.3	77.3	78.3	79.3	80.3	81.3	82.3	83.3
7	64.1	65.1	66.1	67.1	68.1	69.1	70.1	71.1	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	82.9
8	63.8	64.8	65.8	66.8	67.7	68.7	69.7	70.6	71.6	72 6	73.6	74.6	75.6	76.6	77.6	78.6	79.6	80.6	81.6	82.6
9	63.4	64.4	65.4	66.4	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	73.2	74.2	75.2	76.2	77.2	78.2	79.2	80.2	81.2	82.2
10	63	64	65	66	67	67.9	68.9	69.9	70.9	71.9	72.9	73.9	74.9	75.9	76.9	77.9	78.9	79.9	80.9	81.9
11	62.6	63.6	64.6	65.6	66.6	67.6	68.6	69.6	70.6	71.6	72.6	73.5	74.5	75.5	76.5	77.5	78.5	79.5	80.5	81.5
12	62.2	63.2	64.2	65.2	66.2	67.2	68.2	69.2	70.2	71.2	72.2	73.1	74.1	75.1	76.1	77.1	78.1	79 1	80.1	81.1
13	61.8	62.8	63.8	64.8	65.8	66.8	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8	74.8	75.8	76.8	77.8	78.8	79.8	80.8
14	61.4	62.4	63.4	64.4	65.4	66.4	67.4	68.4	69.4	70.4	71.4	72.4	73.4	74.4	75.4	76.4	77.4	78.4	79.4	80.4
15	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
16	60.6	61.6	62.6	63.6	64.6	65.6	66.6	67.6	68.6	69.6	70.6	71.6	72.6	73.6	74.6	75.6	76.6	77.6	78.6	79.6
17	60.2	61.2	62.2	63.2	64.2	65.2	66.2	67.2	68.2	69.2	70.2	71.2	72.2	73.2	74.2	75.2	76.2	77.2	78.2	79.2
18	59.8	60.8	61.8	62.8	63.8	64.8	65.8	66.8	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8	74.9	75.9	76.9	77.9	78.9
19	59.4	60.4	61.4	62.5	63.5	64.5	65.5	66.5	67.5	68.5	69.5	70.5	71.5	72.5	73.5	74.5	75.5	76.5	77.5	78.5
20	59	60	61	62	63	64	65.1	66.1	67.1	68.1	69.1	70.1	71.1	72.1	73.1	74.1	75.1	76.1	77.1	78.1
21	58.6	59.6	60.7	61.7	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7	68.7	69.7	70.7	71.7	72.7	73.7	74.7	75.8	76.8	77.8
22	58.2	59.2	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	73.3	74.3	75.4	76.4	77.4
23	57.8	58.8	59.8	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.9	66.9	67.9	68.9	70	71	72	73	74	75	76	77
24	57.4	58.4	59.4	60.5	61.5	62.5	63.5	64.5	65.5	66.5	67.5	68.5	69.6	70.6	71.6	72.6	73.6	74.6	75.6	76.6
25	57	58	59	60.1	61.1	62.1	63.1	64.1	65.1	66.1	67.1	68.1	69.2	70.2	71.2	72.2	73.2	74.2	75.3	76.3
26	56.6	57.6	58.6	59.6	60.7	61.7	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8	74.8	75.9
27	56.2	57.2	58.3	59.3	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.4	69.4	70.4	71.4	72.4	73.4	74.4	75.5
28	55.8	56.8	57.8	58.8	59.9	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	66	67	68	69.1	70.1	71.1	72.1	73.1	74.1	75.1
29	55.4	56.4	57.4	58.5	59.5	60.5	61.5	62.5	63.5	64.5	65.6	66.6	67.7	68.7	69.7	70.7	71.7	72.7	73.7	74.7
30	55	56	57.1	58.1	59.1	60.1	61.1	62.1	63.1	64.1	65.2	66.2	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	73.3	74.3

TEMP.	81°	82°	83°	84°	85°	86°	87°	88°	89°	90°	91°	92°	93°	94°	95°	96°	97°	98°	99°	100°
0°	86.4	87.4	88.3	89.2	90.2	91.2	92.2	93.1	94	95	95.9	96.8	97.7	98.6	99.5	100.3	101.2			
1	86.1	87	88	89	89.9	90.8	91.8	92.8	93.7	94.6	95.6	96.5	97.4	98.3	99.2	100	100.9			
2	85.7	86.6	87.6	88.6	89.6	90.5	91.5	92.4	93.4	94.3	95.2	96.1	97	97.9	98.9	99.8	100.7			
3	85.3	86.3	87.3	88.3	89.2	90.2	91.2	92.1	93	94	94.9	95.8	96.7	97.7	98.6	99.5	100.4			
4	85	86	87	88	88.9	89.9	90.8	91.8	92.7	93.7	94.6	95.5	96.4	97.4	98.3	99.2	100.1	101		
5	84.7	85.6	86.6	87.6	88.5	89.5	90.5	91.4	92.4	93.3	94.3	95.2	96.2	97.1	98	98.9	99.8	100.7		
6	84.3	85.3	86.3	87.3	88.2	89.2	90.1	91	92	93	93.9	94.9	95.9	96.8	97.7	98.7	99.6	100.5		
7	83.9	84.9	85.9	86.9	87.9	88.8	89.8	90.7	91.7	92.6	93.6	94.6	95.6	96.5	97.4	98.4	99.3	100.2		
8	83.6	84.6	85.6	86.5	87.5	88.5	89.4	90.4	91.3	92.3	93.3	94.3	95.3	96.2	97.1	98.1	99	99.9		
9	83.2	84.2	85.2	86.2	87.1	88.1	89.1	90	91	92	93	94	95	95.9	96.8	97.8	98.7	99.7	100	
10	82.8	83.8	84.8	85.8	86.8	87.8	88.7	89.7	90.7	91.7	92.7	93.7	94.7	95.6	96.5	97.5	98.5	99.4	100.4	
11	82.5	83.4	84.4	85.4	86.4	87.4	88.4	89.4	90.4	91.4	92.4	93.3	94.3	95.3	96.2	97.2	98.2	99.1	100.1	
12	82.1	83.1	84.1	85.0	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	95.9	96.9	97.9	98.8	99.8	
13	81.8	82.8	83.8	84.8	85.7	86.7	87.7	88.7	89.7	90.7	91.7	92.7	93.7	94.6	95.6	96.6	97.6	98.6	99.5	
14	81.4	82.4	83.4	84.4	85.4	86.4	87.4	88.3	89.3	90.3	91.3	92.3	93.3	94.3	95.3	96.3	97.3	98.3	99.3	
15	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
16	80.6	81.6	82.6	83.6	84.6	85.6	86.6	87.6	88.6	89.6	90.7	91.7	92.7	93.7	94.7	95.7	96.7	97.7	98.7	99.7
17	80.2	81.2	82.2	83.2	84.2	85.2	86.2	87.2	88.2	89.3	90.3	91.3	92.4	93.4	94.4	95.4	96.4	97.4	98.5	99.5
18	79.9	80.9	81.9	82.9	83.9	84.9	85.9	86.9	87.9	88.9	89.9	91	92	93	94	95.1	96.1	97.1	98.2	99.2
19	79.5	80.5	81.6	82.6	83.6	84.6	85.6	86.6	87.6	88.6	89.6	90.7	91.7	92.7	93.7	94.8	95.8	96.9	97.9	98.9
20	79.1	80.1	81.2	82.2	83.2	84.2	85.2	86.2	87.2	88.2	89.2	90.3	91.3	92.4	93.4	94.5	95.5	96.6	97.6	98.6
21	78.7	79.7	80.8	81.8	82.8	83.8	84.8	85.9	86.9	87.9	88.9	90	91	92	93.1	94.1	95.2	96.3	97.3	98.4
22	78.4	79.4	80.4	81.4	82.4	83.4	84.4	85.5	86.5	87.6	88.6	89.6	90.7	91.8	92.8	93.9	94.9	96	97	98.1
23	78	79	80.1	81.1	82.1	83.1	84.1	85.1	86.1	87.2	88.3	89.3	90.4	91.4	92.4	93.5	94.6	95.7	96.7	97.8
24	77.6	78.6	79.7	80.7	81.7	82.7	83.7	84.7	85.7	86.8	87.9	88.9	90	91.1	92.1	93.2	94.3	95.3	96.4	97.5
25	77.3	78.3	79.3	80.3	81.3	82.3	83.4	84.4	85.4	86.5	87.5	88.6	89.7	90.7	91.8	92.9	93.9	95	96.1	97.2
26	76.9	77.9	78.9	79.9	80.9	81.9	82.9	84	85	86.1	87.2	88.2	89.3	90.4	91.5	92.5	93.6	94.7	95.8	97
27	76.5	77.5	78.5	79.5	80.5	81.6	82.6	83.6	84.7	85.7	86.8	87.9	89	90	91.1	92.2	93.3	94.4	95.5	96.7
28	76.1	77.1	78.2	79.2	80.2	81.3	82.3	83.3	84.3	85.4	86.5	87.5	88.6	89.7	90.8	91.9	93	94.1	95.2	96.4
29	75.7	76.8	77.8	78.8	79.8	80.9	81.9	83	84	85	86.1	87.2	88.2	89.3	90.4	91.6	92.7	93.8	94.9	96.1
30	75.3	76.4	77.4	78.4	79.4	80.5	81.5	82.6	83.6	84.7	85.8	86.9	87.9	89	90.1	91.2	92.4	93.5	94.6	95.8

516. L'emploi des tables de Gay-Lussac permet de connaître la quantité d'alcool avec une grande précision; mais, dans beaucoup de cas, une aussi grande précision n'est pas nécessaire. Aussi l'administration des Contributions indirectes a-t-elle déduit des tables de Gay-Lussac deux tableaux d'un usage très-facile pour les employés de la régie. Je crois devoir donner ces deux tableaux page 510 et suivantes.

Un exemple suffira pour montrer l'usage de ces tableaux :

On a trouvé, je suppose, dans le produit de distillation d'un vin de mélasse 30 degrés alcoométriques à la température de 29 degrés centigrades. Quel est le véritable degré de l'alcoomètre auquel se fixerait le liquide à la température de + 15 degrés?

Prenons dans la ligne de degrés du thermomètre, en bas du tableau n° 1, le 29e degré, et remontons dans la colonne qui le surmonte jusqu'à la rencontre du 30e degré alcoométrique, nous trouverons le chiffre 6; et, comme en tête de cette colonne, nous lisons que les chiffres qui la composent sont à déduire des degrés indiqués dans l'alcoomètre, nous en concluons qu'il faut ôter 6 de 30 pour connaître le degré réel, qui est 24.

Dans les tables de Gay-Lussac, nous aurions trouvé 24.5, nombre plus exact; mais, en général, cette différence peut être négligée.

TABLE DES

A FAIRE SUBIR AU DEGRÉ APPARENT INDIQUÉ PAR L'ALCOOMÈTRE
A LA TEMPÉRATURE DE

(Cette table s'applique principale

DEGRÉS CENTÉSIMAUX indiqués par L'ALCOOMÈTRE.	DIFFÉRENCES EN MOINS A AJOUTER AUX DEGRÉS INDIQUÉS PAR L'ALCOOMÈTRE POUR OBTENIR LES DEGRÉS RÉELS.													
31 à 34	7	6	6	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1	0
35	6	6	6	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1	0
36 à 39	6	6	6	5	5	4	4	3	3	3	2	2	1	0
40 à 44	6	6	5	5	5	4	4	3	3	3	2	2	1	0
45 — 46	6	6	5	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1	0
47 à 53	6	6	5	5	4	4	4	3	3	2	2	2	1	0
54 à 56	6	6	5	5	4	4	3	3	3	2	2	2	1	0
57 à 69	6	5	5	5	4	4	3	3	3	2	2	2	1	0
70 — 71	6	5	5	4	4	4	3	3	3	2	2	2	1	0
72 à 78	6	5	5	4	4	4	3	3	3	2	2	1	1	0
79 à 83	5	5	5	4	4	4	3	3	3	2	2	1	1	0
84	5	5	5	4	4	4	3	3	2	2	2	1	1	0
85	5	5	5	4	4	3	3	3	2	2	2	1	1	0
86 à 90	5	5	4	4	4	3	3	3	2	2	2	1	1	0
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12/13	14/15
	Degrés du thermomètre centigrade.													

CORRECTIONS

POUR OBTENIR LE DEGRÉ RÉEL DES LIQUIDES SPIRITUEUX
+ 15° CENTIGRADES

ment aux eaux-de-vie et esprits.)

DEGRÉS CENTÉSIMAUX indiqués par L'ALCOOMÈTRE.	DIFFÉRENCES EN PLUS A DÉDUIRE DES DEGRÉS INDIQUÉS PAR L'ALCOOMÈTRE POUR OBTENIR LES DEGRÉS RÉELS.													
31 — 32	0	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5	5	6	6
33 — 34	1	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
35 — 36	1	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
37 à 40	1	1	2	2	3	3	4	4	4	5	5	6	6	6
41 à 43	0	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
44 à 46	0	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5	5	6	6
47 à 59	0	1	2	2	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6
60 à 70	0	1	2	2	2	3	3	4	4	4	5	5	6	6
71 — 72	0	1	2	2	2	3	3	4	4	4	5	5	5	6
73 à 82	0	1	2	2	2	3	3	3	4	4	5	5	5	6
83 à 85	0	1	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5	5	6
86 — 87	0	1	1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	6
88 — 89	0	1	1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
90	0	1	1	2	2	2	3	3	4	4	4	5	5	5

16	17/18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30

Degrés du thermomètre centigrade.

TABLE DES

A FAIRE SUBIR AU DEGRÉ APPARENT INDIQUÉ PAR L'ALCOOMÈTRE
A LA TEMPÉRATURE DE

(Cette table s'appliqu

DEGRÉS CENTÉSIMAUX indiqués par L'ALCOOMÈTRE.	DIFFÉRENCES EN MOINS A AJOUTER AUX DEGRÉS INDIQUÉS PAR L'ALCOOMÈTRE POUR OBTENIR LES DEGRÉS RÉELS.															
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
13	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
14	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	0	0	0
15	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	0	0	0
16	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	0	0	0
17	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0
18	4	3	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0
19	4	4	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0
20	4	4	4	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0
21	5	4	4	4	3	3	3	2	2	2	1	1	1	0	0	0
22	5	5	4	4	4	3	3	3	2	2	1	1	1	1	0	0
23	5	5	5	4	4	3	3	3	2	2	2	1	1	1	0	0
24	6	5	5	5	4	4	3	3	3	2	2	1	1	1	0	0
25	6	6	5	5	4	4	3	3	3	2	2	1	1	1	0	0
26	6	6	5	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1	1	0	0
27	6	6	5	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1	1	0	0
28	6	6	5	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1	1	0	0
29	7	6	6	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1	1	0	0
30	7	6	6	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1	1	0	0

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Degrés du thermomètre centigrade.

CORRECTIONS

POUR OBTENIR LE DEGRÉ RÉEL DES LIQUIDES SPIRITUEUX
+ 15° CENTIGRADES

principalement aux vins.)

DEGRÉS CENTESIMAUX indiqués par L'ALCOOMÈTRE.	DIFFÉRENCES EN PLUS A DÉDUIRE DES DEGRÉS INDIQUÉS PAR L'ALCOOMÈTRE POUR OBTENIR LES DEGRÉS RÉELS.														
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	Degrés du thermomètre centigrade.														
1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
3	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2
4	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2
5	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
6	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
7	0	0	0	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
8	0	0	0	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3
9	0	0	0	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3
10	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3
11	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3
12	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3
13	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	3
14	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3
15	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	3	4
16	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	4	4
17	0	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	4	4
18	0	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	4	4	4
19	0	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4
20	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5
21	0	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4	5
22	0	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5
23	0	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5
24	0	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5
25	0	1	1	1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
26	0	1	1	1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
27	0	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	6
28	0	1	1	2	2	2	3	3	4	4	4	5	5	5	6
29	0	1	1	2	2	2	3	3	4	4	4	5	5	5	6
30	0	1	1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	6	6

517. En Angleterre (1), l'évaluation alcoométrique se fait en prenant pour type un *esprit d'épreuve* (*Proof Spirit*) différent de l'alcool pur. A la température de 51 degrés Fahrenheit (+ 10°.55 centigrades), le poids d'un litre de cet esprit est égal aux 12/13 du poids d'un litre d'eau (*Acte du Parlement du* 2 *juillet* 1816) (12/13 = 0.923077). A la même température, la richesse d'un liquide spiritueux est le nombre de litres d'*esprit d'épreuve* équivalant à 1 hectolitre de ce liquide. Ce nombre surpasse 100 quand le liquide essayé est plus alcoolique que le type; il est plus petit que 100 dans le cas contraire. Il s'obtient au moyen de l'hydromètre de Sikes et des tables qui l'accompagnent.

Les droits sur les liquides spiritueux importés en Angleterre sont perçus d'après la richesse de ces liquides en *esprit d'épreuve* (*Traité de commerce du* 23 *janvier* 1860). Les tables suivantes ont pour but de faciliter le calcul de ces droits en présentant la conversion des richesses en alcool pur en richesses en *esprit d'épreuve* et réciproquement. Elles ont été construites en comparant, dans les mêmes circonstances, les poids spécifiques des mélanges alcooliques insérés dans les tables anglaises aux poids spécifiques des mêmes mélanges déduits des tables de Gay-Lussac.

Voici ces deux tables (leur usage est indiqué page 517) :

(1) Extrait de l'instruction rédigée par Ruau et Salleron.

I. — CONVERSION

des richesses en alcool pur en richesses en esprit d'épreuve.

RICHESSES		RICHESSES		RICHESSES		RICHESSES	
en alcool pur.	en esprit d'épreuve.	en alcool pur.	en esprit d'épreuve.	en alcool pur.	en esprit d'épreuve.	en alcool pur.	en esprit d'épreuve.
1	1.6	26	44.8	51	88.5	76	132.3
2	3.3	27	46.5	52	90.3	77	134.0
3	5.0	28	48.3	53	92.2	78	135.7
4	6.6	29	50.0	54	94.1	79	137.3
5	8.3	30	51.9	55	95.9	80	139.2
6	10.0	31	53.7	56	97.8	81	141.0
7	11.7	32	55.4	57	99.6	82	142.8
8	13.3	33	57.2	58	101.6	83	144.7
9	15.0	34	59.0	59	103.4	84	146.5
10	16.7	35	60.7	60	105.2	85	148.3
11	18.4	36	62.4	61	106.9	86	150.1
12	20.2	37	64.1	62	108.7	87	152.0
13	21.9	38	65.8	63	110.5	88	153.8
14	23.6	39	67.5	64	112.2	89	155.6
15	25.3	40	69.2	65	113.9	90	157.4
16	27.1	41	70.9	66	115.6	91	159.2
17	28.8	42	72.6	67	117.3	92	161.1
18	30.5	43	74.3	68	119.0	93	162.9
19	32.2	44	76.0	69	120.7	94	164.7
20	34.0	45	77.6	70	122.3	95	166.5
21	35.9	46	79.3	71	124.0	96	168.3
22	37.6	47	81.0	72	125.7	97	170.2
23	39.4	48	82.9	73	127.3	98	.....
24	41.2	49	84.8	74	129.0	99	.....
25	43.0	50	86.6	75	130.7	100	.....

II. — CONVERSION

des recherches en esprit d'épreuve en richesses en alcool pur.

RICHESSES		RICHESSES		RICHESSES		RICHESSES		RICHESSES	
en esprit d'épreuve.	en alcool pur.	en esprit d'épreuve.	en alcool pur.	en esprit d'épreuve.	en alcool pur.	en esprit d'épreuve.	en alcool pur.	en esprit d'épreuve.	en alcool pur.
1	0.6	36	21.1	71	41.1	106	60.5	141	81.0
2	1.2	37	21.7	72	41.7	107	61.0	142	81.6
3	1.8	38	22.2	73	42.3	108	61.6	143	82.0
4	2.4	39	22.8	74	42.8	109	62.2	144	82.6
5	3.1	40	23.4	75	43.4	110	62.7	145	83.2
6	3.6	41	23.9	76	44.0	111	63.3	146	83.7
7	4.2	42	24.6	77	44.6	112	63.9	147	84.3
8	4.8	43	25.1	78	45.2	113	64.3	148	84.8
9	5.4	44	25.7	79	45.8	114	64.9	149	85.3
10	6.0	45	26.3	80	46.4	115	65.5	150	85.9
11	6.6	46	26.8	81	47.0	116	66.1	151	86.4
12	7.2	47	27.4	82	47.6	117	66.7	152	87.0
13	7.8	48	27.9	83	48.1	118	67.3	153	87.6
14	8.4	49	28.4	84	48.6	119	68.0	154	88.1
15	9.0	50	29.0	85	49.1	120	68.6	155	88.6
16	9.6	51	29.6	86	49.7	121	69.2	156	89.2
17	10.2	52	30.1	87	50.2	122	69.8	157	89.7
18	10.8	53	30.6	88	50.8	123	70.4	158	90.3
19	11.4	54	31.2	89	51.3	124	71.0	159	90.8
20	12.0	55	31.8	90	51.8	125	71.6	160	91.4
21	12.5	56	32.3	91	52.4	126	72.2	161	91.9
22	13.1	57	32.9	92	52.8	127	72.8	162	92.5
23	13.7	58	33.4	93	53.3	128	73.4	163	93.0
24	14.3	59	34.0	94	53.9	129	74.0	164	93.6
25	14.9	60	34.6	95	54.4	130	74.6	165	94.1
26	15.5	61	35.2	96	55.0	131	75.2	166	94.7
27	16.1	62	35.8	97	55.6	132	75.8	167	95.2
28	16.6	63	36.4	98	56.2	133	76.4	168	95.8
29	17.2	64	36.9	99	56.7	134	77.0	169	96.3
30	17.8	65	37.6	100	57.2	135	77.6	170	96.9
31	18.3	66	38.1	101	57.8	136	78.2		
32	18.9	67	38.7	102	58.3	137	78.8		
33	19.4	68	39.3	103	58.9	138	79.4		
34	20.0	69	39.9	104	59.4	139	79.9		
35	20.6	70	40.5	105	60.0	140	80.5		

USAGE DES TABLES DE CONVERSION

Premier exemple. — La richesse en alcool pur d'un esprit est 85, quelle est la richesse correspondante en esprit d'épreuve?

Cherchez dans les colonnes de la première table, intitulées : RICHESSES EN ALCOOL PUR, le nombre 85; le nombre 148.3, qui se trouve en regard, dans la colonne voisine, à droite, intitulée : RICHESSES EN ESPRIT D'ÉPREUVE, est le nombre demandé, c'est-à-dire le nombre de litres d'esprit d'épreuve que peuvent former 100 litres d'alcool à 85 degrés.

S'il s'agit d'une eau-de-vie dont la richesse en alcool pur est 45, on trouvera de la même manière, en parcourant la première table, que la richesse en esprit d'épreuve est 77.6.

Deuxième exemple. — La richesse en esprit d'épreuve d'un liquide spiritueux est 40, quelle est sa richesse en alcool pur?

Cherchez dans les colonnes de la deuxième table, intitulées : RICHESSES EN ESPRIT D'ÉPREUVE, le nombre 40; le nombre 23.4, qui se trouve en regard, dans la colonne voisine, à droite, intitulée : RICHESSES EN ALCOOL PUR, est le nombre demandé, soit $23^{lit},4$ d'alcool pur par hectolitre.

518. On emploie encore, en Hollande, un instrument du même genre. Les deux points extrêmes sont 0 dans l'eau distillée, 33 dans l'alcool absolu. Les divisions sont d'égale capacité. Je ne crois pas devoir en dire davantage. Mais les rapports avec l'alcoomètre pouvant être utiles, voici le tableau de ces rapports :

Alcoomètre Hollandais.	Densités à + 15 degrés.		Alcoomètre centésimal.	
33	0.7947		100.000	
		49		1.985
32	7996		98.015	
		51		1.145
31	8047		97.87	
		51		1.16
30	8098		96.71	
		52		1.27
29	8150		95.44	
		52		1.36
28	8202		94.08	
		53		1.45
27	8255		92.63	
		54		1.54
26	8309		91.09	
		54		1.61
25	8363		89.48	
		55		1.71
24	8418		87.77	
		56		1.84
23	8474		85.93	
		58		2.03
22	8532		83.90	
		59		1.97
21	8591		81.93	
		52		1.86
20	8643		80.07	
		60		2.22
19	8703		77.85	
		61		2.29
18	8764		75.56	
		60		2.29
17	8824		73.27	
		65		2.55
16	8889		70.72	
		63		2.64
15	8952		68.08	
		57		2.33
14	9009		65.75	
		65		2.84
13	9074		62.91	
		66		2.87
12	9140		60.04	
		68		3.34
11	9208		56.70	
		68		3.08
10	9276		53.62	
		69		3.46
9	9345		50.16	
		62		3.37
8	9407		46.79	
		71		4.03
7	9478		42.76	
		73		4.63
6	9551		38.13	
		73		5.38
5	9624		32.75	
		73		6.45
4	9697		26.30	
		78		7.52
3	9775		18.78	
		67		6.60
2	9842		12.18	
		78		6.54
1	9920		5.64	
		80		
0	10000			

LANGES

s.

ALCOOL		EAU
EN POIDS	EN VOLUME	EN POIDS

80
10000

519. Voici un aperçu des résultats généraux obtenus en déterminant la richesse alcoolique des spiritueux :

Vins de vigne.

	Volume d'alcool absolu dans 100 volumes de vin à + 15 degrés.	Poids d'alcool absolu dans 100 poids de vin à toute température.
Maximum (extraordinaire).	30	24
Moyenne (de presque tous les vins).....	12 à 10	9 1/2 à 8
Minimum.....	8	6 1/3

Ces nombres n'ont pas une valeur absolue; un vin fait le plus honnêtement du monde peut contenir moins de 8 volumes d'alcool; mais ce cas est bien rare et lorsqu'il se présente on peut presque assurer que le vin n'a pas été fait dans de bonnes conditions.

Vins de betteraves.

Moyenne.	6 à 5	4.8 à 4.0

Vins de mélasse.

Moyenne.....	8 à 4	6.4 à 3.2

Eaux-de-vie en général.

Moyenne.....	30 à 60	24 à 48

Esprits en général.

Moyenne..... .	60 à 100	48 à 79.5 (79.47)

On le voit, les variations sont très-grandes; aucun liquide alcoolique ne peut être considéré comme formé d'eau et d'alcool en proportions chimiques; ces liquides sont évidemment des mélanges et il est bien facile de le comprendre en songeant à leur origine. Beaucoup de ces liquides sont additionnés, après leur production naturelle, d'une certaine quantité d'alcool de sources très-diverses. Les vins sont *alcoolisés* avec les eaux-de-vie ou des esprits, de vin, de betteraves, de grains, etc. Cette opération, ce *coupage* a lieu pour tous les spiritueux. Mais même après la fermentation et sans aucune addition industrielle, jamais le mélange d'eau et d'alcool qui en

définitive constitue les spiritueux n'a offert le plus léger indice d'une combinaison chimique.

Les proportions indiquées ci-dessus peuvent être considérées comme des moyennes naturelles sans aucun caractère des composés, et avec tous ceux des simples mélanges.

En effet tous les spiritueux, quelle que soit leur origine, abandonnent l'alcool par simple distillation. Il faut plusieurs distillations pour concentrer cet alcool, en général; mais après un nombre convenable de distillations, et en achevant de séparer l'eau par le procédé de Baumé (§ 308), on le trouve toujours identique, malgré les différences primitives de saveur et d'odeur des spiritueux qui l'ont fourni. Ces différences tenaient à des acides ou des éthers dont les distillations et la chaux produisent la séparation complète.

Il en est de l'alcool comme du sucre; que ce dernier vienne de la canne, ou de la betterave, ou des autres sources, c'est toujours le même corps, $C^{12}H^{11}O^{11}$, bien identique lorsqu'il est purifié. L'alcool est toujours aussi $C^4H^6O^2$, identiquement dans le vin de vigne, les vins de betteraves, de cannes, de sorgho, etc., etc.

On en acquiert la preuve par l'étude des propriétés de chaque alcool, combinaisons avec les acides, formation des éthers, décomposition par le feu, modification par les corps oxydants, chlorurants, etc. Plus on multiplie ces épreuves et plus la conviction de l'identité des alcools est affermie.

Rien ne permet d'élever à cet égard aucun doute; on peut considérer le fait comme absolument démontré par des épreuves multipliées tout à fait incontestables.

320. Je ne quitterai pas ce sujet sans recommander tout le soin possible dans le choix des instruments. Les thermomètres sont tous exposés à un déplacement de leur zéro par un mouvement intestin du verre. Les alcoomètres sont ordinairement bien faits; mais on trouve parfois leur échelle de papier placée un peu trop haut ou un peu trop bas : la précision du calcul serait vaine avec ces instruments imparfaits.

521. L'alcoomètre a un grand avantage : il fait rapidement connaître la teneur du vin en volumes d'alcool; mais, dans beaucoup de cas, la rapidité de l'opération n'est pas une condition essentielle, et il faut même ne pas regarder à sa longueur lorsqu'on veut obtenir des résultats d'une grande exactitude. Or il arrive très-souvent que les alcoomètres du commerce ne peuvent pas offrir cette exactitude, soit par une mauvaise position de leur échelle en papier, soit par la difficulté de bien vérifier le point où le liquide affleure.

Il est bon d'employer alors une autre marche un peu plus longue peut-être, mais dont l'exactitude est très-grande.

Au lieu de plonger l'alcoomètre dans le liquide distillé du vin, on verse ce liquide dans une petite fiole ou flacon à fond plat, et on remplit cette fiole jusque dans son col, où l'on a marqué d'avance un trait. On prend alors le poids du liquide dont la capacité de la fiole est remplie, et on compare ce poids à celui de l'eau pure qui remplissait la même capacité. Le plus simple est de choisir pour ces expériences une fiole de 100 c. c., servant aux mesures du sucre (§ 352), et d'y recueillir directement le produit de la distillation du liquide alcoolique. On sait que les 100 c. c. représentent 100 grammes d'eau à + 4 degrés, ou 99.9, et l'on n'a pas autre chose à faire que de peser le produit distillé pour pouvoir fixer sa richesse alcoolique, et par suite, celle du liquide à examiner. Supposons, en effet, qu'on trouve pour le poids de ce produit $95^{gr},74$, on sait immédiatement que son poids, rapporté à celui de l'eau pris pour unité, ou sa *densité*, est de 0.9574, et ce nombre permet de trouver de suite la richesse alcoolique 36.8, dans la table suivante (1) :

(1) Elle a été calculée par moi, d'après la table de concordance de l'alcoomètre et des degrés Cartier établie par Gay-Lussac; quelques erreurs s'étant glissées dans celle de Ruau (*Ann. de chim. et de phys.* [3], LXIII, 350), faite au moyen du même calcul, et dans celle de Collardeau (*Comptes rendus*, LIII, 925), publiée peu de temps après, j'ai dû les rectifier toutes avec soin et on peut faire usage de la table avec confiance dans les quatre chiffres de tous ses nombres.

TABLE

DES DENSITÉS CORRESPONDANT AUX DEGRÉS DE L'ALCOOMÈTRE

A + 15 DEGRÉS CENTIGRADES

La densité de l'eau étant 1.0000 à cette température.

DEGRÉS de l'alcoomètre.	DENSITÉS.	DIFFÉRENCE.	DEGRÉS de l'alcoomètre.	DENSITÉS.	DIFFÉRENCE.	DEGRÉS de l'alcoomètre.	DENSITÉS.	DIFFÉRENCE.
0	1.0000	15	34	0.9608	14	68	0.8956	25
1	0.9985	15	35	0.9594	14	69	0.8931	24
2	0.9970	14	36	0.9580	13	70	0.8907	25
3	0.9956	14	37	0.9567	14	71	0.8882	26
4	0.9942	13	38	0.9553	15	72	0.8856	25
5	0.9929	14	39	0.9538	15	73	0.8831	26
6	0.9915	12	40	0.9523	15	74	0.8805	26
7	0.9903	12	41	0.9508	17	75	0.8779	27
8	0.9891	13	42	0.9491	17	76	0.8752	26
9	0.9878	12	43	0.9474	17	77	0.8726	27
10	0.9866	11	44	0.9457	17	78	0.8699	28
11	0.9855	12	45	0.9440	18	79	0.8671	26
12	0.9843	10	46	0.9422	19	80	0.8645	28
13	0.9833	11	47	0.9403	18	81	0.8617	28
14	0.9822	10	48	0.9385	18	82	0.8589	29
15	0.9812	10	49	0.9367	19	83	0.8560	29
16	0.9802	10	50	0.9348	19	84	0.8531	29
17	0.9792	10	51	0.9329	20	85	0.8502	30
18	0.9782	9	52	0.9309	20	86	0.8472	30
19	0.9773	11	53	0.9289	21	87	0.8442	31
20	0.9762	9	54	0.9268	20	88	0.8411	32
21	0.9753	11	55	0.9248	21	89	0.8379	33
22	0.9742	10	56	0.9227	21	90	0.8346	34
23	0.9732	11	57	0.9206	21	91	0.8312	35
24	0.9721	10	58	0.9185	21	92	0.8277	35
25	0.9711	11	59	0.9164	23	93	0.8242	37
26	0.9700	10	60	0.9141	23	94	0.8205	40
27	0.9690	11	61	0.9118	22	95	0.8167	39
28	0.9679	11	62	0.9096	24	96	0.8128	42
29	0.9668	11	63	0.9072	23	97	0.8086	46
30	0.9657	12	64	0.9049	22	98	0.8040	45
31	0.9645	12	65	0.9027	24	99	0.7995	48
32	0.9633	12	66	0.9003	23	100	0.7947	
33	0.9621	13	67	0.8980	24			

Dans notre exemple, la densité 0.9574 est comprise entre 0.9567, densité correspondante à 37 centièmes d'alcool en volume, et 0.9580 correspondante à 36 centièmes. La différence de 0.9567

à 0.9580 est de 13 dix-millièmes, et cette différence répond juste à 1 centième d'alcool. Notre densité 0.9574 étant inférieure de 6 dix-millièmes à 0.9580, il en résulte que la richesse alcoolique est supérieure de 6 treizièmes, ou 46 centièmes de centième, à 36; la richesse est donc de 36.46. La moitié de ce nombre ou 18.23 représente la richesse du liquide alcoolique.

Cette méthode n'est pas beaucoup plus longue que l'emploi de l'alcoomètre; il ne faut qu'une pesée dont la durée ne dépasse pas deux ou trois minutes, temps nécessaire pour faire une lecture exacte sur l'alcoomètre. — Des deux côtés il faut employer le thermomètre, car la table n'est juste qu'à + 15 degrés. — Si le liquide est au-dessous de cette température, on le réchauffe avec la main; s'il est au-dessus, on le refroidit en passant la fiole dans un seau d'eau de puits. — La balance et les poids doivent être exacts, ce qui est moins rare qu'un bon alcoomètre (1). (Voy. § 528.)

522. Avant Gay-Lussac, les rapports des densités avec la richesse alcoolique avaient été déterminés d'une manière admirable par les savantes recherches de Gilpin. La précision des résultats obtenus par ce physicien laissait peu de chose à désirer. Notre illustre chimiste a donné, dans la table précédente, des nombres que chacun peut tenir pour certains, après les corrections légères dont j'ai dû leur appliquer le calcul.

Depuis Gay-Lussac, les bases de l'alcoométrie ont été l'objet d'une nouvelle et minutieuse étude, et de nombreux auteurs, en tête desquels Pouillet et Ruau, n'ont pu que confirmer l'exactitude des travaux de ce célèbre chimiste (2).

523. Il est souvent utile de connaître la composition exprimée,

(1) *Mém. de l'Acad. des sciences*, XXX.

(2) Ajoutons toutefois que cette méthode nécessite une correction plus ou moins importante. Les densités des liquides hydroalcooliques données par Gay-Lussac sont rapportées à celle de l'eau prise pour unité à + 15 degrés *dans le vide*. Il faut donc corriger les poids trouvés *dans l'air*, quand on veut une grande exactitude. Pour les essais rapides au demi-degré alcoolique, la correction peut ne pas être faite et, par cette raison, je crois pouvoir en passer les détails sous silence.

non en *volumes*, mais en *poids*. Rien de plus facile : par exemple, un vin contient 12.8 pour 100 d'alcool en volume. Chaque volume d'alcool absolu pesant 0.7947, il suffit de multiplier ce nombre par 12.8 pour connaître le poids. Voici le petit barême à employer :

1	0.7947
2	1.5894
3	2.3841
4	3.1788
5	3.9735
6	4.7682
7	5.5629
8	6.3576
9	7.1523

Exemple :

```
  0.7947
    12.8
  -------
   63576
  15894
  7947
  -------
10.17216
```

Le poids d'alcool contenu dans 100 volumes de vin est donc 10.17216.

L'unité de poids dépend de l'unité de volume. Si l'on considère le volume en *litres*, le poids de l'alcool est exprimé en *kilogrammes*. Si l'unité de volume était le *centimètre cube*, le poids serait en *grammes*, etc.

Le poids du vin lui-même est facile à connaître d'après le volume. On y plonge un densimètre, et l'on trouve 0.986. Alors :

100 litres pèsent..... $98^{kil},6$
100 centimètres cubes..... $98^{gr},6$

D'après ces nombres :

100 litres de vin pesant $98^{kil},6$ contiennent $10^{kil},172$ d'alcool absolu.
101.415 — 100 ,0 — 10 ,317 —

Un pharmacien, Lejeune, a fait construire un alcoomètre à double échelle (fig. 75). La division de droite est la division ordinaire de Gay-Lussac, donnant la richesse en volumes. La division de gauche est destinée à faire connaître immédiatement la richesse en poids, c'est-à-dire le nombre de kilogrammes d'alcool contenus à + 15 degrés dans 100 litres du liquide alcoolique examiné (1).

(1) Thèse du 27 juin 1872. Brest, Gadreau.

524. Il est utile, dans l'industrie, de connaître sans calcul la composition en volume et en poids des liquides hydroalcooliques, d'après la richesse indiquée par l'alcoomètre. J'ai calculé tous les nombres relatifs à cette composition pour chaque degré de l'alcoomètre. Voir la table où ils sont réunis (tableau n° 3).

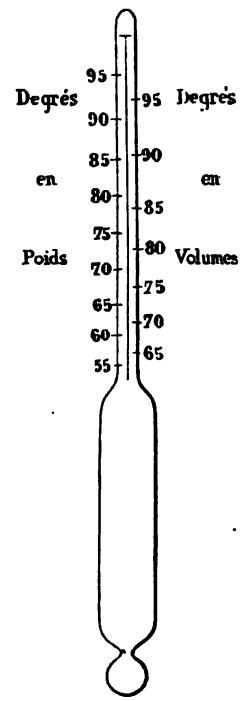

FIG. 75.

On trouvera dans cette table des nombres de contraction différents de ceux qui avaient été admis jusqu'à présent. Tous les auteurs qui avaient étudié ce sujet me paraissent avoir commis une erreur, tous la même, comme je vais l'expliquer :

Rudberg, qui a, le premier, mesuré la contraction de plusieurs mélanges et donné le calcul de cette contraction, employa la formule :

$$C = e + c\frac{u}{V}$$

dans laquelle C est la contraction d'un mélange fait avec un volume u (contracté), de v volumes d'alcool anhydre, et V volumes d'eau, avec une quantité nouvelle de W volumes d'eau; e, la contraction observée; c, la contraction effectuée par le premier mélange, $v + V$ (1).

Pouillet a donné plus tard deux formules pour rapporter la contraction à la somme des volumes d'eau et d'alcool avant la contraction, ou après cette contraction, c'est-à-dire au volume du mélange non contracté et au volume de ce mélange contracté. Il désigne la contraction par ψ dans le premier cas, et ψ' dans le second. Les formules sont :

$$\psi = \frac{S - Z}{S} = \frac{v(1-a) - 100(1-d)}{v(1-a) + 100d}$$

$$\psi' = \frac{S - Z}{Z} = \frac{S}{Z} - 1 = \frac{v(1-a)}{100} - (1-d)$$

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVIII, 33.

La seconde est identique à celle de Rudberg (1); Ruau a conservé cette même formule (2), et Von Baumhauer en a aussi fait usage (3).

Il est facile de voir que les quatre physiciens ont commis une même erreur dont il importe de ne pas rester embarrassé.

La somme s des volumes d'eau et d'alcool est, et doit être, la somme des volumes non contractés. Lorsqu'on prend, par exemple, un mélange à 58 centièmes d'alcool, la somme est composée de 58 volumes d'alcool et 42 volumes d'eau. Mais lorsque Pouillet calcule cette somme en écrivant :

$$v + \frac{100\,d - va}{1}.$$

le volume de l'eau n'est pas le volume *nécessaire*, $100 - v$; c'est un volume très-différent, fonction de la contraction, tandis que celui de l'alcool ne dépend de cette contraction en aucune sorte. On devrait avoir 100 — 58 ou 42; on a :

$$\frac{100 \times 0.9176 - 58 \times 0.7940}{0.99913} = 45.708$$

$$\text{ou} \quad \frac{100 \times 0.9185 - 58 \times 0.7947}{1.00000} = 45.757$$

c'est-à-dire le volume réel 42, augmenté de la contraction 3.798 ou 3.757.

Il convient de calculer la contraction de la manière suivante :

A, volumes d'alcool dans le mélange non contracté,
100 — A, volumes d'eau dans le même mélange,
D, la densité du mélange non contracté, à + 15 degrés,
D', la densité du mélange contracté, à + 15 degrés,
C, la contraction en centièmes du mélange non contracté ;

on a :

$$A \times 0.7940 + (100 - A)\,0.99913 = 100\,D \qquad [1]$$
$$A \times 0.7940 + (100 - A)\,099913 + C \times D = 100\,D' \qquad [2]$$

(1) *Mém de l'Acad.*, XXX.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Mémoire sur la densité, etc., de l'alcool*, 1860.

Retranchant [1] de [2], il vient :

$$C \times D = 100 D' - 100 D$$

$$C = \frac{100 D' - 100 D}{D} = 100 \frac{D'}{D} - 100$$

On trouve, avec cette formule, pour le liquide à 58 centièmes, $c = 42.66$ au lieu de 37.6; c'est-à-dire que la contraction rapportée à 1000 volumes du mélange contracté est 42.66, où, en d'autres termes, que, pour obtenir 1000 litres d'un mélange contracté, à 58 centièmes, il faut faire 1042^{lit},66 de ce mélange non contracté. Il faut prendre pour cela :

	604.7428	d'alcool.....	58
	437.9172	d'eau.....	42
	1042.6600	de mélange avant contraction.	100
Il y aura contraction de.	42.66		
Et l'on conservera.....	1000.00	de mélange contracté.	

J'ai dressé la table des contractions calculées d'après cette formule : elle occupe la huitième colonne du tableau n° 3.

525. Le *mouillage* des spiritueux dépend, on le sait, des contractions relatives : il peut arriver qu'un *esprit* commercial, mêlé avec un autre liquide de même nature. mais de titre plus faible, produise non plus une contraction, mais une dilatation; Thillaye en a fait, il y a longtemps, la remarque : Une eau-de-vie de D=0.9544 à + 15 degrés, où la contraction était 36.17 d'après ma table, mêlée avec des proportions d'eau successives, par dixièmes du volume, a donné :

Volumes d'eau-de-vie.	Volumes d'eau.	Densités du mélange.	Contractions.
9	1	9686	+ 0.120
8	2	9700	+ 0.108
7	3	9707	+ 0.098
6	4	9738	+ 0.022
5	5	9768	— 0.043
4	6	9800	— 0.098
3	7	9852	— 0.151
2	8	9002	— 0.205
1	9	9916	— 0.216

Ainsi, avec une quantité d'eau égale à son propre volume ou plus grande, l'eau-de-vie employée présente toujours une dilatation.

Kopp a montré que cet effet a toujours lieu pour les mélanges quelconques d'eau et d'eau-de-vie faible, c'est-à-dire d'une richesse inférieure à 28.32 centièmes (1).

526. Je dois résumer ici brièvement les principales expériences qui m'ont conduit à la méthode qu'on vient de lire :

1° Nécessité de distiller au moins à moitié. Si l'on divise le produit de la distillation de 1 litre de vin en deux parts, l'une de 300 c. c., l'autre de 200, la seconde part, bien loin d'être exempte d'alcool, peut en renfermer jusqu'à 34 millièmes. Le vin pour lequel j'ai observé ce résultat ne contenait pas moins de 12.92 pour 100 d'alcool. Voici quelques expériences faites dans ces conditions; 1 litre, ou 1000 c. c., des 6 vins qui suivent, ont donné :

	1° 300 CENTIM. CUBES.			2° 200 CENTIM. CUBES.		
	marquant.		à + 15°			à + 15°
A	38c.0	à + 14°.6	38c.24	4c.0	à + 13°.6	4c.16
B	38.6	12.9	39.16	2.1	14	2.20
C	36.6	16.5	36.10	1.1	16	1.00
D	39.1	18.6	37.54	3.0	22.5	2.15
E	37.0	16.0	36.50	2.0	18.4	2.10
F	31.6	9.0	34.00	1.0	8.5	1.40

L'erreur pour le vin A, en négligeant la deuxième partie de la distillation (les 200 c. c.), serait de 14.03 pour 100 de l'alcool (2).

A ces anciennes expériences j'en ai ajouté de nouvelles, toutes exécutées dans l'appareil de la figure 76, où le récipient RI doit être remplacé par celui de la figure 77 quand on veut fractionner le produit de la distillation.

Le ballon B contient 200 c. c. du liquide à analyser pour le premier cas, 1000 c. c. ou davantage pour le second. L'alcool est reçu à l'abri de toute évaporation, et l'appareil permet de constater si l'acide carbonique et les gaz dont le liquide spiritueux pouvait être

(1) *Ueber die Modification der Mittler Eigenschaft*, 132, u. v.
(2) *Traité du travail des vins*, 2e édit., p. 497.

chargé emportent de l'alcool en vapeur au moment où ils se déga-

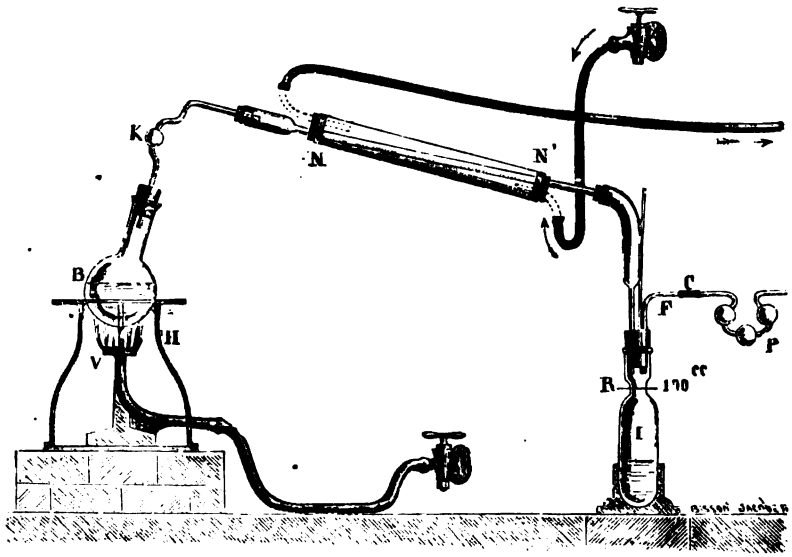

Fig. 76.

gent. Cet alcool est arrêté, soit dans la fiole ZN, où se trouve une dissolution de soude caustique, soit dans le tube à boules H, où une seconde partie de la même dissolution achève d'absorber les gaz et retient ses dernières parcelles.

L'étude de la distillation non fractionnée permet de mesurer la totalité de l'acide diédique (acétique), ou de l'ammoniaque, contenue dans le produit. Mais la distillation fractionnée permet d'approfondir bien davantage les faits,

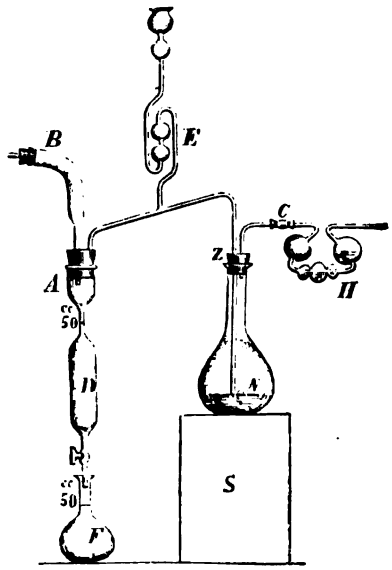

Fig. 77.

et sans elle je n'aurais pu saisir une particularité curieuse de la distillation des spiritueux chargés à la fois d'acide carbonique et d'acide *diédique* (acétique). Ces liquides donnent les premières fractions du produit distillé, avec une acidité décroissante, jusqu'à la quatrième ou cinquième; à partir de ces dernières, l'acidité remonte et ne cesse d'augmenter jusqu'à la fin.

Cela tient au mélange d'acide carbonique et d'acide diédique dans les premières fractions; quand l'acide carbonique disparaît, le diédique est seul et donne une acidité croissante suivant une marche régulière.

J'ai pu reconnaître aussi la difficulté d'extraire l'acide diédique en faisant chauffer le résidu avec de nouvelles quantités d'eau. Le résultat obtenu est très-faible, et il vaut mieux continuer la distillation sans eau.

327. Le même appareil est très-apte à recueillir l'ammoniaque dégagé des spiritueux neutralisés par un alcali, et à permettre de suivre la marche des dégagements. Voici les principaux résultats obtenus :

1° Perte de titre par l'influence de l'acide diédique (acétique) ou autres acides volatils.

Nature des spiritueux.	Richesse alcoolique.	Perte de titre due à l'acide.
Vin rouge (Carcassonne)....	9.73	0.5261
Id. (Chagny).....	10.78	0.4311
Id. (Podensac)	9.76	4033
Id. (commerce).....	10.31	2423
Id. (Chagny, gelé au 1/6).	12.15	2057
Vin blanc (commerce).....	10.14	8881
Chablis.....	10.26	5116
Le même (oxygéné).....	7.87	2.1663
Bouzy.....	12.76	négligeable.
Verzenay.....	11.75	Id.
Rilly.....	11.62	Id.
Liquide hydroalcoolique	10	2.0812
—	20	1.8954
— . .	25	1.8413
—	30	1.7984
—	13.9	2.0119

Nature des spiritueux.	Richesse alcoolique.	Perte de titre due à l'acide.
Lipuide hydroalcoolique....	10	0.0000
—	20	0.0000
—	30	0.0000
—	10	0.0000
Vin de mélasse.....	6.27	0.6055

On voit combien l'influence de l'acide diédique est sensible.

2° Perte par l'ammoniaque.

La diminution du titre par cette cause est très-faible. Pour en mieux juger, je citerai les quantités d'ammoniaque obtenues, dans mes expériences, de divers spiritueux, et notamment des vins de betterave et des vins de mélasse, dont nous aurons plus tard à nous occuper. Voici ces quantités :

	Vins de betteraves.	Ammoniaque (ou autres alcalis volatils) par litre.
A	1869. Octobre.....	0.0264
	— Décembre.....	0.1212
	1870. Mars.....	0.2085
B	1872. Septembre.....	0.0483
	— Novembre.....	0.1346
	1873. Février.....	0.2419
C	1874. Octobre.....	0.1666
	— Décembre.....	0.2064
	1875. Février.....	0.3127
D	1875. Octobre.....	0.0814
	1876. Avril.....	0.3119

Minimum 264; Maximum 3127 $\frac{3127}{264} = 11.84$

	Vins de mélasses.	Ammoniaque (ou autres alcalis volatils) par litre.
Du Nord.....	1869.....	0.2643
	1875. A.....	0.2788
	1875. B.....	0.2902
De l'Aisne...	1867.....	0.1906
	1869.....	0.2897
De tout pays.	1864.....	0.2921
	1869.....	0.2637
	1875.....	0.3118

	Vins de vigne.	Dans le vin.	Dans le résidu.
		gr.	gr.
Champagne...	Aï (1874)	0.0464	0.0373
	Bouzy (1874)	0.0255	0.0185
	Mesnil (1875)	0.0289	0.0210
	Pierry	0.0612	0.0522
	Rilly (1874)	0.0833	0.0537
	Verzenay (1874)	0.0976	0 0621
Bourgogne....	Beaune	0.0882	0.0671
	Montrachet	0.0790	0.0611
	Corton	0.0923	0.0697
	Clos Vougeot	0.0872	0.0690
	Chambertin	0.0848	0.0713
	Id.		0.0704
Autres vins....	Vin du Rhin (maximum)	0.1187	0.0815
	Vin d'Alicante (minimum)	0.0174	0.0136

Dans les vins de betterave ou de mélasse, le maximum est 0gr.3127. Cette quantité d'ammoniaque influe sur le titre alcoolique, mais très-faiblement. En effet, la dissolution ordinaire d'ammoniaque dans l'eau contient presque exactement les deux tiers de cette quantité par centimètre cube. La dissolution contient :

Ammoniaque	0.209
Eau	0.708
Densité de la dissolution à + 15 degrés	0.918

Or, considérons un liquide hydroalcoolique à 0.12 d'alcool et de densité 0.9843, admettons 1 c. c. de la solution ammoniacale pure ajoutée à ce liquide, la densité du mélange serait :

$$\begin{array}{rcl} 999 \times 0.9843 & = & 983.3157 \\ 1 \times 0.9180 & = & 0.9180 \\ \hline 1000 \times \quad x & = & 984.2337 \end{array}$$

c'est-à-dire 0.9842337 au lieu de 0.9843.

Elle ne représente pas plus de 12.03 d'alcool au lieu de 12.00 : c'est donc une erreur de 3/1200 ou *un quart de centième*, proportion négligeable, non-seulement dans les transactions commerciales, mais même dans les opérations du laboratoire.

0.3127 sont à peu près 209 × 3/2, et ne constituent pas une cause d'erreur bien appréciable.

528. Toutefois ce calcul suppose que l'ammoniaque ou les autres alcalis n'influent pas sur la densité autrement que par la leur propre : c'est peut-être une erreur de le croire, et je dois attirer l'attention sur ce point. En dehors de la densité, les liquides offrent plus ou moins de viscosité : l'alcool donne à l'eau une viscosité très-notable bien connue de tous ceux qui font la préparation ou le commerce des spiritueux. La viscosité peut être modifiée très-sensiblement par les autres corps, acide diédique, ammoniaque, etc. Voici un fait qui montre combien cette modification peut être grande :

Les eaux de Suint (1) peuvent être obtenues filtrées, et offrir une densité de 1030, par exemple ; les mêmes eaux, non filtrées, émulsionnées par la graisse, et sans trace de terre, ne marquent pas plus de 1015.

Il y a donc à ce titre une raison puissante de ne pas laisser d'acide ni d'ammoniaque dans les liquides hydroalcooliques produits par la distillation des spiritueux.

529. A un autre point de vue, l'analyste ne doit pas laisser dégager les gaz (acide carbonique, etc.), dont les spiritueux sont chargés.

Il est facile de voir ce qui doit arriver à un *vin* saturé d'acide carbonique, lorsqu'on le soumet à la distillation. En le supposant à 10 centièmes, 1 litre de ce vin contient, à + 15 degrés,

100 centimètres cubes alcool qui tiennent....		319cc.93	acide carbonique.
900 — eau —		901cc.80	—
ou au total.....		1221cc.73	ou 2gr.3946

Si l'on distille à moitié, on obtient 500 c. c. à 20 centièmes, qui peuvent retenir seulement,

Dans 100 centimètres cubes alcool.....	319.93	acide carbonique.
400 — eau.....	400.80	—
	720.73	

(1) Les eaux de Suint dont nous avons les premiers, M. V. Rogelet et moi, fait connaître la richesse potassique et prouvé cette richesse en créant la grande industrie de la potasse de Suint.

Il y a donc 501 c. c. de gaz acide qui doivent s'échapper; mais leur dégagement ne peut avoir lieu sans entraînement de vapeur vineuse. Les pertes d'alcool peuvent donc atteindre une proportion très-sérieuse contre laquelle on doit se mettre en garde.

Le moyen d'éviter toute perte alcoolique, par cet entraînement, consiste à adapter un tube à boules P, contenant de la potasse, dans le bouchon F du réservoir I (fig. 76). Le gaz dégagé par la chaleur est absorbé complétement par la potasse, et la vapeur alcoolique par l'eau de la solution. Il faut ensuite mêler les deux liquides de I et P, et les soumettre à une deuxième distillation avec 50 c. c. environ d'eau distillée employée en lavages. Des deux vases I et P, cette deuxième distillation donne un liquide pur, et il suffit de prendre soigneusement sa densité à + 15 degrés pour en déduire la richesse alcoolique. On applique alors les nombres donnés par Gay-Lussac dans la table de la page 522, sans correction ni calcul.

J'ai trouvé, par cette méthode, que 1 litre de spiritueux, à 15 centièmes d'alcool, saturé d'acide carbonique et soumis à la distillation, peut perdre jusqu'à près de 2 millièmes d'alcool pur, soit 2 c. c. des 150 qu'il contient, ou 1/75. L'addition d'un alcali en petit excès au liquide empêche donc du même coup l'influence des acides volatils, mais condensables, comme l'acide diédique (acétique), qui augmentent la densité, parce qu'ils sont plus lourds que l'alcool et l'eau, et celle des gaz, comme l'acide carbonique, qui augmentent la densité en entraînant de l'alcool.

530. L'évaluation de la densité ne présente aucune difficulté sérieuse : elle demande une pesée, une seule, ce que tout le monde peut faire avec plus de facilité que la lecture du degré d'un alcoomètre ou même d'un thermomètre. Le vase I est vendu avec son poids et celui de l'eau qu'il contient jusqu'au trait R. Il suffit donc de connaître le poids du liquide alcoolique distillé jusqu'au même trait, à + 15 degrés. Pour cela, on distille 200 c. c. de vin mesurés en deux fois, avec le vase I, et versés dans le ballon A. Quand cette première distillation a été faite, comme nous venons de le dire, à peu-près au niveau R, on fait la deuxième, et on recueille le pro-

duit distillé jusqu'à 2 ou 3 millimètres du niveau R. On a presque 100 c. c., c'est-à-dire la moitié du liquide à examiner; alors on détache le réservoir I, en enlevant le bouchon F, et on plonge le réservoir dans un petit seau d'eau préparée d'avance à + 15 degrés (1).

Supposons que le poids du réservoir, avec le liquide alcoolique, soit 163.26, et le poids du réservoir seul, 64.59. Le poids du liquide alcoolique, à + 15 degrés, est 98gr.67. Admettons que le poids de l'eau soit 100 grammes, la densité du liquide alcoolique est évidemment :

$$\frac{98.67}{100.00} = 0.9867$$

et, d'après la table de Gay-Lussac, cette densité correspond juste à 10 centièmes d'alcool.

La détermination, faite de cette manière, exige deux distillations et une pesée; mais, en y réfléchissant, on comprendra tout l'avantage d'une méthode où rien, en réalité, ne dépend plus des instruments. Les deux distillations correspondent aux deux opérations nécessaires dans la méthode Vidal-Malligand, dont nous allons parler, et ne sont guère plus longues, si elles le sont. La pesée pour la densité ne prend pas beaucoup plus de temps qu'une lecture de divisions, et l'on a toute garantie contre les erreurs, car il est impossible d'en faire dans une pesée.

On peut d'ailleurs négliger les petites variations du thermomètre, qui n'ont pas d'effet bien appréciable dans la détermination de la densité.

Cette méthode ne laisse plus aucune prise au doute : elle élimine toutes les difficultés auxquelles on est exposé par l'inexactitude des divisions, et surtout par l'influence des matières étrangères, par

(1) Rien n'est plus facile; en hiver on ajoute de l'eau chaude à l'eau de fontaine ou de puits; en été c'est l'eau de puits qu'on ajoute à l'eau de fontaine. Un bon thermomètre indique le degré. Si le liquide alcoolique est au-dessous de + 15 degrés, on tient l'eau un peu chaude, d'un demi-degré environ en sus. Si le liquide alcoolique est plus chaud, on tient l'eau un peu plus froide; l'essentiel c'est que le réservoir, en verre mince, demeure au moins quinze minutes dans l'eau du seau marquant + 15 degrés.

exemple, sur le degré de l'ébullition. Ici toutes ces causes ont disparu. (On verra leur influence dans ce qui suit.)

MÉTHODE VIDAL-MALLIGAND

531. Elle repose sur l'emploi du thermomètre pour connaître la température d'ébullition des liquides spiritueux et en déduire la richesse. Le thermomètre est fixé sur une petite chaudière et l'ensemble porte le nom d'*ébullioscope alcoométrique*. Cet appareil, connu d'abord sous le nom de Brossard-Vidal, était d'une grande complication ; on comprendra qu'il soit resté longtemps sans emploi.

Malligand vient de le modifier d'une manière complète et de le rendre assez précis pour mériter le suffrage de l'Académie des sciences en ces termes : « Votre commission déclare que l'ébul-
» lioscope de Malligand fournit le meilleur procédé connu jusqu'ici
» pour titrer l'alcool dans les vins, et elle conclut à ce que l'Aca-
» démie vote des remercîments à son auteur et l'insertion de son
» Mémoire au *Recueil des savants étrangers* (1). »

Il faut d'abord savoir que l'appareil repose sur un principe que plusieurs personnes ont songé à utiliser, la *température d'ébullition* du vin.

L'eau bout à + 100 degrés sous la pression de $0^m,760$ de mercure.
L'alcool, à.. + 78°.4 sous la même pression.

On conçoit que des mélanges d'eau et d'alcool bouillent à des températures d'autant plus rapprochées de 78°4, que les mélanges seront plus riches en principes spiritueux, et, si l'on détermine avec soin la température d'ébullition pour des mélanges faits avec 99, 98, 97, etc. centièmes d'alcool, il suffira de faire bouillir un mélange inconnu d'alcool et d'eau, et de bien déterminer le degré du thermomètre au moment où il commencera de fournir des vapeurs, pour connaître la force alcoolique de ce mélange.

La première idée de cette methode paraît due à F. Græning, de

(1) *Comptes rendus*, LXXX, 1114.

Copenhague; cet observateur a reconnu que le thermomètre placé dans du vin, ou dans un mélange d'eau et d'alcool analogue, reste stationnaire tant que la vapeur produite conserve sa richesse, et monte à mesure que cette richesse s'affaiblit. Græning donna cette méthode comme un moyen de mesurer la richesse *sans effectuer la distillation*, la séparation de l'alcool. Mais malgré cet avantage, la méthode resta longtemps négligée (1).

Les instruments destinés à cette recherche ont été nommés *ébullioscopes*. Il en existe deux : l'ébullioscope de Vidal-Malligand et l'ébullioscope à tige droite (fort improprement appelé *thermomètre alcoométrique*) de Conaty.

Voici comment est disposé l'ébullioscope Malligand : F (fig. 78) est une chaudière de laiton étamé dans laquelle on verse une quantité de vin dont il n'est pas nécessaire de prendre la mesure exacte : on met le niveau près d'une ligne tracée intérieurement, sans affleurement exact; on ferme la chaudière en vissant le couvercle au travers duquel passent :

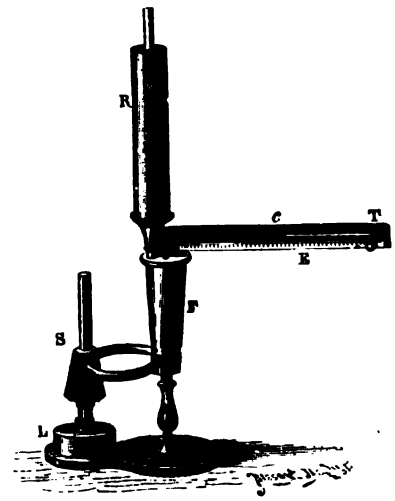

Fig. 78.

1° Le tube de dégagement des vapeurs : il est droit et entouré d'un manchon R, qui doit être empli d'eau froide. A sa partie inférieure, il est taillé en bec de flûte.

2° Le thermomètre ébullioscope T courbé à angle droit, pour offrir la colonne de mercure horizontale. Sa tige est liée à une plaque de laiton sur laquelle glisse une règle où sont tracés les points d'ébullition des mélanges alcooliques titrés, depuis 0°, point d'ébullition de l'eau pure, jusqu'au degré choisi pour les analyses

(1) *Journ. de pharm.* [2], IX, 53.

auxquelles on destine l'instrument, 15 centièmes d'alcool, au plus, pour les vins, par exemple. La plaque établie de champ porte, en outre, un curseur vertical destiné à faciliter, pour l'œil, les lectures des points où l'extrémité de la colonne de mercure est amenée par les ébullitions.

Le fonctionnement de l'appareil consiste à verser d'abord dans la chaudière, très-propre, assez d'eau distillée (ou même ordinaire) pour la remplir à peu près au trait intérieur. On fait bouillir cette eau pour fixer, au moment même, le 0 de la graduation, suivant la pression atmosphérique. Le condenseur R étant plein d'eau froide, on comprend que la vapeur, condensée dans le tube par cette eau, retombe dans la chaudière, et permet une ébullition de quelques minutes sans aucun changement dans la nature du liquide bouillant. Le mercure du thermomètre, amené par cette ébullition à un point variable avec la pression, mais fixe pendant toute la durée de cette pression, au moment de l'essai, donne le 0, sur lequel on fait glisser le 0 de la règle, et dont on assure la stablité par une vis de serrage. (Cette vis est représentée presque juste au-dessous de T.) Pour faire bouillir, on ne chauffe pas directement la chaudière; à sa partie inférieure est ajusté un anneau creux, échancré, fixé, parses deux coupures, à deux hauteurs différentes d'environ 1 centimètre, et dont le milieu se trouve dans la flamme d'une lampe L, au sommet d'une petite hotte en métal S, surmontée d'une cheminée. De cette manière, le chauffage du liquide de la chaudière est produit par le courant qui s'établit dans l'anneau : toute influence latérale est évitée : l'ébullition est des plus régulières, condition très-importante dans le cas actuel; cela fait, on dévisse le couvercle; on verse l'eau chaude du condenseur; on vide la chaudière; on la rince avec un peu du vin à essayer; on la remplit de vin jusqu'au trait, et on replace le couvercle, en mettant de nouvelle eau froide dans le condenseur, puis on fait bouillir. En quelques minutes, le vin bouillant fait arriver le mercure au point fixe : on marque avec le curseur, et on constate soigneusement son immobilité. On lit la division correspondante : l'expérience est terminée.

Bien entendu, s'il s'agit d'un liquide très-alcoolique, on le mêle

avec 1, 2, 3 volumes d'eau ; le résultat de l'ébullition est multiplié par 2, 3, 4..., et la richesse est déterminée.

L'avantage de cet appareil consiste en une précision très-réelle, quant aux rapports de deux liquides entre eux, c'est-à-dire en une grande précision relative. La précision absolue n'est pas aussi grande par les raisons dont nous allons parler :

1° La méthode admet implicitement la loi de Dalton dans toute sa généralité : deux liquides dont les points d'ébullition sont à une distance T — T′ sous une pression P, ne peuvent offrir une autre distance sous la pression P′. En d'autres termes, toujours :

$$\text{(Pression P)}\ T - T' = T_1 - T'_1\ \text{(Pression P')}$$

Cette loi n'est pas démontrée avec assez de rigueur pour ne permettre aucun doute malgré ce que nous avons vu § 294.

2° Une seconde raison, c'est d'après la Commission de l'Académie elle-même, que pour des liquides alcooliques sucrés (vins de liqueur), on aurait, sans coupage, de mauvais résultats; « *les » erreurs peuvent s'élever jusqu'à* 14 *pour* 100 *de l'alcool total.* » Ceci résulte des expériences dont voici le tableau :

Nature des vins.	Richesse alcoolique par distillation.	Ebullioscope.	Erreur.
Marollan.....	14.20	12.24	— 1.96
Moscatel (Portugal)..	19.60	17.60	— 2.05
Malaga.....	20.45	18.20	— 2.25
Ténériffe.....	20.50	19.96	— 0.54
Frontignan.....	14.00	12.72	— 1.51
Vermouth.....	18.20	17.60	— 0.60

Et la commission ajoute : « *Heureusement que le coupage fournit » un procédé aussi radical que sûr pour les annuler : il faut » donc s'imposer la loi d'en user du moment qu'il y a le moindre » doute.* »

3° L'appareil exige un maniement délicat. Au moment où l'on jette l'eau tiède du condenseur, il est très-facile de laisser entrer de cette eau dans le tube de condensation. Si l'on n'évite pas cet accident, si l'on ne prend pas la peine de passer un linge sec ou un

papier buvard dans le tube, cette eau tombe dans le liquide alcoolique et en modifie légèrement la nature.

L'appareil donne des résultats constants à la même pression : mais ces résultats demandent un ensemble de pièces coûteuses. Un thermomètre cassé ne peut être remplacé sans une forte dépense. C'est l'écueil des instruments de précision.

Continuons donc l'examen des autres méthodes avec l'espoir d'en obtenir encore une précise et pourtant économique.

532. L'ébullioscope de Conaty consiste en une petite chaudière de cuivre rouge C (fig. 79), de 50 à 60 c. c. de capacité, portée au

Fig 79.

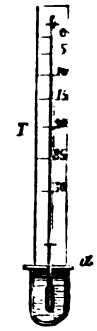

Fig. 80.

centre du couvercle d'un petit fourneau de tôle T : on emplit presque entièrement la chaudière avec le vin à essayer, puis on le chauffe au moyen de la lampe à alcool qu'on allume après avoir couvert le vin d'une plaque ronde *p*, au milieu de laquelle est fixé un thermomètre d'une graduation spéciale. Au lieu des degrés ordinaires, on a marqué d'avance sur la plaque de cet instrument les hauteurs auxquelles parvient le mercure, suivant la richesse du vin. Par exemple, un vin qui ne contiendrait que 5 centièmes de son volume d'alcool, ferait monter le mercure au cinquième trait; s'il

renferme 12 centièmes d'alcool, il fait monter le mercure au douzième trait seulement, et ainsi de suite. Il faut observer attentivement le *degré*, marqué dès le commencement de l'ébullition, parce qu'au bout de quelques instants le vin renferme moins d'alcool et indique une moindre force. Les vapeurs s'échappent par une ouverture *o* derrière le thermomètre.

Cet instrument est simple, d'un petit volume, portatif et assez peu fragile; il permet de faire l'essai d'un vin de betterave, par exemple, en quatre ou cinq minutes; mais il faut une grande attention et une véritable habitude des expériences pour bien saisir le point d'ébullition vrai, surtout dans une aussi petite masse de vin. Il est d'ailleurs sujet aux irrégularités que la pression peut produire, et Conaty, pour en triompher, a dû rendre son échelle mobile, afin de pouvoir, *chaque fois*, régler le 0 en s'assurant s'il correspond bien à l'ébullition de l'eau pure. C'est une condition très-gênante, et dans les appareils d'une construction récente, l'échelle est fixe : on néglige l'influence de la pression.

Bussy a fait sur l'ébullioscope Conaty d'autres remarques (*Journal de pharmacie*, 3e série, XV, 98) : « Dans du vin contenant 12 p. 100 » d'alcool, Conaty n'indique jamais moins de 11 ni plus de 13 p. 100. » Mais, le plus ordinairement, l'écart n'est pas de plus d'un demi- » centième au-dessus ou au-dessous du chiffre exact, ce qui est bien » suffisant dans la plupart des cas. Il est bon de remarquer qu'à » mesure que la quantité d'alcool augmente dans le vin, la différence » entre les points d'ébullition correspondant à ces mélanges, dimi- » nue de telle façon, que les degrés de l'instrument, qui sont très- » étendus et très-faciles à saisir sur la partie supérieure de l'échelle, » diminuent rapidement de longueur à mesure qu'on descend, et » deviennent confus dans la partie intérieure. Il convient, pour cette » raison, toutes les fois qu'on a du vin qui contient plus de » 14 à 15 pour 100 d'alcool, de ne point opérer directement sur » le vin lui-même, mais d'étendre celui-ci d'une certaine quantité » d'eau, d'un volume égal au sien par exemple, et de prendre le » titre de ce nouveau liquide; on aura celui du liquide primitif en » multipliant par 2 le degré observé.

» Enfin, il ne faut pas perdre de vue que si les indications de » l'instrument offrent une certaine exactitude, c'est lorsqu'il s'agit » d'un mélange pur d'alcool et d'eau, ou lorsqu'il s'agit du vin dans » des conditions qui ne s'éloignent pas beaucoup des conditions » naturelles; car si l'on ajoutait aux vins certains sels, certaines » résines ou certains acides, le point d'ébullition pourrait se trouver » singulièrement modifié et l'exactitude des indications compro- » mise.

» C'est ainsi que si l'on fait un mélange d'alcool avec de l'eau » saturée de carbonate ou d'acétate de potasse, ou de potasse caus- » tique, le mélange entre très-promptement en ébullition, et la » température n'est pas assez élevée pour que le mercure puisse » même atteindre les degrés inférieurs de l'échelle. Tous les sels » qui sont très-avides d'eau et qui n'ont que peu d'affinité pour » l'alcool, produiraient le même effet d'abaisser le point d'ébulli- » tion et d'accuser une quantité d'alcool de beaucoup supérieure à » celle que contient réellement le mélange.

» Le tableau suivant indique les résultats qui ont été obtenus au » laboratoire de l'École de pharmacie sur des vins et divers mélanges » titrés d'avance. »

Composition des liquides essayés.	Degrés Conaty.
Vin contenant 6 vol. d'alcool sur 100	6,3
— 8,5 —	8,75
— 9 —	9,50
— 10,25 —	10
Mélange de 80 eau et 20 alcool	20,5
— 80 — 20 — et 2 acétate de potasse	21
— 80 — 20 — et 2 chlorure de calcium	21
— 75 — 20 — et 5 de sucre	21
— 80 dissolution saturée de chlorure de calcium et 20 alcool	39

De tout ce qui précède, il résulte que le système Conaty, l'un des plus pratiques de tous ceux qui ne sont pas fondés sur la distillation, ne peut être envisagé comme aussi bon que le procédé de distillation du liquide alcalin de Maumené, dont la rapidité devient très-grande au moyen d'un petit appareil.

833. E. Tabarié, docteur en médecine à Montpellier, publia, en 1830 (1), la description d'un appareil fondé sur un principe assez juste et dont l'emploi ne présente pas de grandes difficultés, mais dont les défauts ont été révélés par l'expérience, et en ont fait proscrire l'usage par l'administration des contributions indirectes.

Tabarié prenait la densité du vin au moyen du pèse-vin : il faisait ensuite évaporer l'alcool à l'air libre, et quand la *réduction* était suffisante, il ajoutait de l'eau pure, assez pour rétablir exactement le volume du vin, et il prenait de nouveau la densité. Le changement de densité déterminé par l'évaporation de l'alcool devait permettre de mesurer la proportion de ce dernier.

Voici la marche indiquée par l'auteur :

On verse le vin dans une éprouvette à pied *c* jusqu'au bord *on* de la partie cylindrique; cette mesure est d'un quart plus petite que

Fig. 81.

Fig. 82.

celle de Maumené : elle ne contient que 150 c. c. On plonge alors un thermomètre T dans la rainure latérale *n*T, puis un œnomètre en argent F dans le cylindre-éprouvette; on note les indications fournies par ces deux instruments sur leur première échelle (ils en ont deux). Cette première échelle est marquée de la même lettre A (fig. 83).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLV, 222.

— Soit 14 le degré *œnométrique* et + 8 degrés le degré de chaleur. On verse le vin dans une capsule V munie d'une anse *ar*, et on le soumet à l'évaporation *jusqu'à moitié*, c'est-à-dire jusqu'à ce que la surface du résidu affleure la traverse *m* soudée à l'intérieur. On éteint la lampe à alcool L, puis on remet un peu d'eau froide dans la capsule en rinçant ses bords, et on reverse le liquide dans l'éprouvette *c*, qu'on achève de remplir jusqu'en *bi* avec de l'eau. On introduit alors les deux instruments bien propres et secs, et on prend les indications fournies par leurs deuxièmes échelles B, en ayant soin de passer autour de la tige de l'œnomètre un anneau D servant de lest. Soient 22 degrés l'indication œnométrique, et 3 degrés le degré du thermomètre. On fait alors l'addition suivante :

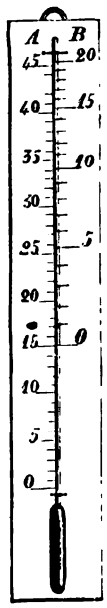

Fig. 83.

Fig. 84.

1re indication de l'œnomètre A		14	temp. A + 8°
2e	—	— B	23	—
3e	—	du thermomètre B	3	—
		TOTAL.....	39	

Les deux chiffres 39 et 8 servent à trouver la richesse alcoolique dans le tableau.

534. Je n'entrerai pas dans d'autres détails au sujet de cet instrument : je me borne à remarquer combien il s'en faut que la méthode ait de l'avantage sur celle de Malligand et surtout celle de Maumené. Elle suppose implicitement, comme la précédente, que les matières autres que l'alcool n'éprouvent aucune modification par

la chaleur, ce qui est inexact, même en faisant l'évaporation au bain-marie. Il existe dans le vin plusieurs produits que la chaleur décompose, de l'éther tartrique entre autres, et cette altération change la densité du résidu. De plus, la lecture des degrés de l'œnomètre et du thermomètre expose à de continuelles erreurs, à cause des échelles doubles : sur l'œnomètre les divisions sont égales; mais une échelle est ascendante et l'autre descendante, ce qui expose à un travail fastiditieux pour éviter les méprises. Enfin le calcul est on ne peut mieux préparé pour exposer à des erreurs. Cette méthode est à rejeter : on aurait pu le voir *à priori;* mais la manie fâcheuse, et cependant très-répandue *de perfectionner* les procédés scientifiques les plus simples, a fait essayer un parallèle entre la méthode de Gay-Lussac et cette dernière, dont on voulait même établir la supériorité. La pratique a répondu comme toujours, et elle a fait abandonner le système de Tabarié, tout ingénieux qu'il est. Je n'en ai parlé que pour montrer les efforts tentés dans le but d'obtenir un procédé plus simple que celui de Gay-Lussac, et surtout celui de Maumené, ce qui est certainement impossible, si l'on veut en même temps une précision satisfaisante.

338. Est-il nécessaire de montrer que la densité du vin de betteraves ou de mélasses, comparée à celle du liquide obtenu par une addition d'eau pure au résidu de l'évaporation, jusqu'à l'exacte reproduction du volume du vin, ne peut conduire à des résultats bienp récis? Je citerai les exemples suivants :

J'ai mesuré 300 c. c. destinés à la distillation, dans une fiole graduée à 300 c. c. dans son col (de celles qui servent pour le saccharimètre); il est très-facile d'amener le vin dans cette fiole à la température de + 15 degrés, et d'en prendre ensuite le poids exact dont le tiers exprime de suite la densité du vin. La distillation faite à 100 c. c., on verse les 100 c. c. distillés dans la fiole, on achève de remplir avec de l'eau distillée, on amène la température à + 15 degrés, et on pèse ce liquide alcoolique pour savoir de combien l'alcool du vin affaiblit la densité d'un même volume d'eau. On prend enfin le résidu de la distillation, on l'introduit dans la fiole à

son tour, et après avoir rempli d'eau pure, on met le tout à + 15 degrés, puis on détermine le poids et la densité. Des trois densités obtenues, on peut déduire la comparaison que nous avons en vue.

Ainsi, j'ai trouvé, pour le vin de Bouzy 1846 :

	Poids.	Densités.
300cc de vin à + 15°.....	298gr,47	0.9949
100cc distillés ramenés à 300cc.....	295gr,12	0.9837
Résidu ramené à 300cc.....	302gr,94	1.0098

La dernière densité, 1.0098, montre que les matières solides du résidu, dissoutes dans l'eau pure, au volume du vin, augmentent la densité de l'eau, 0.0098. Le principe de la méthode Tabarié consiste à admettre que ces matières produisent exactement le même effet dans un liquide alcoolique, et que le vin présente une densité trop forte de 0.0098 par suite de leur présence. Diminuons 0.9949 de 0.0098, nous trouverons 0.9851 ; ce nombre devrait représenter la vraie densité du vin, séparé de ses parties solides, ou la densité relative à la richesse alcoolique seule. Or il est évident que la densité mesurée de cette manière n'est pas identique à celle qu'on obtient directement en ajoutant de l'eau pure au produit de la distillation, car celle-ci ne dépasse pas 0.9837. La différence est de 14 sur 9827, ou environ 1/700.

Si l'on détermine la richesse alcoolique par ces densités au moyen de la table du § 31, on trouve :

Pour 0.9837 (densité vraie).....	12.60 centièmes d'alcool;
— 0.9851 (densité calculée)...	11.33 —
Différence en moins.....	1.27 centièmes d'alcool.

Cette différence est de près de 1/10 de la quantité d'alcool.

Plusieurs expériences, faites dans ces conditions, m'ont toujours donné des résultats du même genre. L'erreur est en plus ou en moins, mais elle existe toujours, et, comme le procédé lui-même est d'une exécution aussi longue et aussi difficile que la distillation, comme le calcul est on ne peut plus apte à occasionner des erreurs, on voit clairement la nécessité de renoncer à cette méthode.

336. Depuis, Tabarié a présenté à l'administration un nouvel instrument dont je donnerai encore la description. Il repose sur une méthode qui n'est pas sans analogie, tant s'en faut, avec celle de Vidal-Malligand (1). Il n'y aurait que justice à considérer les deux méthodes comme identiques.

On introduit le vin dans une petite chaudière HH (fig. 76), dont le couvercle est un entonnoir soudé RH; le fourneau G contient une lampe à alcool D, dont la flamme produit bientôt l'ébullition. Les vapeurs, en se formant, échauffent le thermomètre *t t'*, soutenu par un crochet sur le bord S du bec d'entonnoir, et marquent la proportion d'alcool qu'elles renferment par la hauteur à laquelle parvient le mercure. Ce thermomètre est gradué d'avance dans des liquides mixtes d'alcool et d'eau à proportions connues. Pour empêcher les vapeurs de se dégager trop vite, ce qui ne laisserait qu'un instant pour saisir l'effet de la température, un manchon à double paroi RR est appliqué sur le couvercle de la chaudière et reçoit de l'eau froide. Les vapeurs sont ainsi condensées à mesure de leur formation; elles retombent dans la chaudière, et, par un séjour prolongé, elles permettent de mieux constater le point d'ébullition.

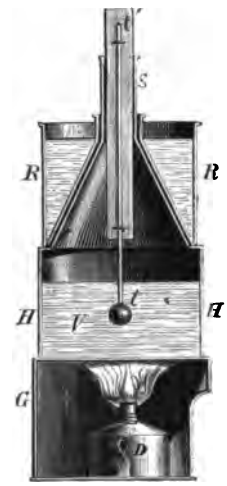

Fig. 85.

C'est encore un appareil ingénieux, très-capable de fonctionner comme l'appareil Malligand par une modification très-légère; mais la pratique n'en est pas beaucoup plus satisfaisante que celle des deux précédents. Il fallait encore tenir compte du baromètre et faire une correction du résultat trouvé, suivant la pression au moment de l'expérience. (Tabarié n'a pas manqué, comme on pense, de construire des tables pour ces corrections; mais ce soin laisse encore à l'opérateur un travail considérable.) D'ailleurs cette mé-

(1) *Ann. de chim. et de Phys.* [2], XLV, 222.

hode pèche par la base, comme la précédente, et comme celle de Malligand, parce que les substances dissoutes ne sont pas sans influence; enfin la condensation des vapeurs par l'eau du large manchon MM' abaisse un peu le point d'ébullition véritable et peut causer de fortes erreurs.

La disposition Vidal-Malligand ne produit pas un effet aussi grand sur la vapeur et n'a pas d'inconvénients aussi graves.

537. Silbermann a voulu employer la *dilatation*.

L'alcool et l'eau n'éprouvent pas la même augmentation de volume entre les mêmes limites de température : ainsi de zéro à + 78°,3 (degré d'ébullition de l'alcool pur)

L'eau se dilate des.....	0.0278 de son volume
L'alcool augmente des.....	0.0936 du sien.

La dilatation de l'alcool est donc 3 fois 1/3 environ plus grande que celle de l'eau.

En se fondant sur cette remarque, Silbermann a fait un instrument semblable à un thermomètre A*x* (fig. 87), ou plutôt à une pipette dont la pointe s'ouvre ou se ferme par le mouvement d'une traverse *oo'* portée à charnière en *o*, et terminée en *a'* par un anneau dans lequel passe la tige *o'n*. Cette tige est munie d'une virole fixée au-dessous de *o'*; elle est filetée près du bouton *n* sur une longueur de 1 ou 2 centimètres, et le collet *i* est taraudé. Comme on le voit, il suffit de tourner le bouton *o'* à droite ou à gauche pour descendre ou monter la traverse, c'est-à-dire pour ouvrir ou fermer la pipette. Pendant qu'elle est ouverte, on plonge l'instrument dans le vin à essayer, et on fait monter ce vin dans la pipette, en élevant le piston *b* dans le corps de pompe en verre qui la surmonte. On ferme quand le liquide est au trait *o* de la pipette, et on porte l'instrument dans un bain d'eau G (fig. 86) qu'on fait tiédir sur la lampe A jusqu'à ce que le thermomètre T marque 25 degrés. Alors on rouvre doucement la pipette pour laisser échapper un peu de vin et n'en garder que juste au trait. On referme et on replonge l'instrument dans son

bain, où on le chauffe jusqu'à 50 degrés. A ce moment on regarde à quelle division de l'échelle placée contre la pipette est parvenu le

Fig. 86.

Fig. 87.

vin dilaté. Cette division exprime immédiatement le nombre des centièmes d'alcool.

L'idée de Silbermann est ingénieuse; mais son instrument exige de l'opérateur une habileté de main beaucoup plus grande que la distillation et l'empioi de l'alcoomètre de Gay-Lussac. En outre, il ne donne pas autant de précision.

338. Pour ne rien omettre dans la description des tentatives faites dans le but de remplacer la distillation analytique des vins et spiritueux, je citerai encore le vaporimètre de Plucker, instrument fondé sur la mesure des tensions de vapeur par une colonne de mercure. En principe, c'est encore une idée juste : l'alcool produit de grandes tensions à des températures plus basses que l'eau. La force de sa vapeur est d'une atmosphère à + 78°,3, tandis que la

vapeur d'eau exige 100 degrés pour atteindre la même puissance. On peut donc évaluer la richesse alcoolique d'un liquide par la hauteur du mercure soulevé à un degré de chaleur déterminé; mais, dans l'application, les difficultés sont énormes, et ce serait une étrange erreur que de comparer un seul instant toute méthode de ce genre avec la distillation, qui est, en réalité, si simple et si exacte (1).

339. Ajoutons qu'Arthur a voulu essayer de mesurer la richesse alcoolique par les hauteurs auxquelles le vin parviendrait dans les tubes capillaires. Le principe trouverait peut-être une application, si le vin ne renfermait que de l'eau et de l'alcool, mais à cette condition même, l'essai présenterait de grandes difficultés (2).

340. Musculus a bravé ces difficultés dans son *liquomètre :* je ne puis pas dire qu'il ait réussi.

341. Mentionnons pour mémoire un essai tenté par deux chimistes allemands dans une voie différente. La solubilité du bisulfure de carbone, dans un liquide alcoolique, dépend de l'alcool. Si l'on ajoute ce sulfure au moyen d'une burette graduée dans du vin, les premières gouttes se dissolvent, et quand la saturation est atteinte, une seule goutte suffit pour donner l'aspect laiteux. Bien loin de recommander cette méthode, je dois avertir que, d'après les auteurs eux-mêmes, « la température exerce une grande influence; » ils ajoutent que la couleur du vin rend l'expérience des plus incertaines, et que même, en décolorant le liquide par un peu de noir animal, on reste en présence d'une opération délicate et très-peu sûre (3).

342. Citons ensuite l'*échelle alcoométrique* de M. Stropé, opticien à Orléans. C'est une petite *règle à calculs* dont la coulisse

(1) *Edinburgh Philos. Journal.*

(2) Voy. les travaux de M. Simon, de Metz, sur l'ascension des liquides dans les tubes capillaires (*Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXII, 5).

(3) *Bulletin de la Société chimique,* XVI, 98.

porte les degrés de température au milieu de deux bandes, sur l'une desquelles on trouve les degrés *apparents*, et sur l'autre les degrés *réels*. Ce n'est pas l'instrument d'une méthode spéciale, c'est un moyen ingénieux d'opérer les corrections nécessitées par la température dans les indications de l'alcoomètre. Pour l'employer dans le cas précédent, nous ferions glisser la coulisse jusqu'à ce que son 29e degré fût en ligne avec le n° 30 des degrés apparents. Nous regarderions alors à quel degré réel correspond sur l'autre bande le chiffre 15 de la coulisse (chiffre de la température moyenne adoptée comme terme légal), et nous trouverions un peu plus de 24 degrés.

343. J'ai décrit tous ces appareils, non pas afin d'en conseiller l'emploi, mais seulement pour bien faire apprécier les avantages de la méthode de Maumené, et pour éviter aux personnes qui seraient tentées de chercher des améliorations, les peines et les soucis d'efforts dirigés dans le sens des travaux de Tabarié, Conaty, Silbermann, etc. En résumé, la méthode de distillation, déjà si avantageuse après les indications de Gay-Lussac, est certainement redevenue la meilleure depuis les perfectionnements que je viens de lui donner; elle ne laisse presque rien à désirer sous le rapport de l'exactitude et de la facilité d'exécution qui la met à la portée de tout le monde (1). Elle exige seulement un peu de temps et l'emploi d'un appareil peu portatif. Dans beaucoup de cas, cette dernière circonstance est un véritable obstacle. Le négociant désireux de connaître la véritable force des spiritueux dont il va faire acquisition à de grandes distances, a besoin d'un appareil peu volumineux et de pouvoir faire une épreuve en quelques minutes; cela lui est facile par l'emploi des petits appareils de Salleron et autres.

344. En terminant ce qui est relatif à la détermination de l'alcool, je dois encore inscrire ici deux tableaux dans lesquels on trouvera la relation qui existe entre les degrés de l'alcoomètre cen-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LXXXIII, 67.

tésimal et ceux de l'aréomètre de Cartier, instrument tout à fait abandonné, mais dont il est fait souvent mention dans les anciens ouvrages.

L'aréomètre Cartier marque 10 degrés dans l'eau distillée, à + 12°.5 (10 degrés Réaumur) et 28 dans un alcool, à 74° à + 15°. C'est un instrument fort irrégulier, la différence du 12° au 13° degré est de 7 degrés centésimaux : elle est, du 35° au 36°, réduite à 1.6 seulement.

DEGRÉS DE CARTIER EN DEGRÉS CENTÉSIMAUX

DEGRÉS		DEGRÉS		DEGRÉS	
de Cartier.	centésimaux.	de Cartier.	centésimaux.	de Cartier.	centésimaux.
10	0.2	22	58.7	34	86.2
11	5.1	23	61.5	35	88.0
12	11.2	24	64.2	36	89.6
13	18.2	25	66.9	37	91.2
14	25.2	26	69.4	38	92.7
15	31.6	27	71.8	39	94.1
16	36.9	28	74.0	40	95.4
17	41.5	29	76.3	41	96.6
18	45.5	30	78.4	42	97.7
19	49.1	31	80.5	43	98.8
20	52.5	32	82.5	44	99.8
21	55.6	33	84.4	»	»

DEGRÉS CENTÉSIMAUX EN DEGRÉS DE CARTIER

DEGRÉS		DEGRÉS		DEGRÉS	
centésimaux.	de Cartier.	centésimaux.	de Cartier.	centésimaux.	de Cartier.
0	10.03				
1	10.23	35	15.63	69	25.85
2	10.43	36	15.83	70	26.26
3	10.62	37	16.02	71	26.68
4	10.80	38	16.22	72	27.11
5	10.97	39	16.43	73	27.54
6	11.16	40	16.66	74	27.98
7	11.33	41	16.88	75	28.43
8	11.49	42	17.12	76	28.88
9	11.66	43	17.37	77	29.34
10	11.82	44	17.62	78	29.81
11	11.98	45	17.88	79	30.29
12	12.14	46	18.14	80	30.76
13	12.28	47	18.42	81	31.26
14	12.43	48	18.69	82	31.76
15	12.57	49	18.97	83	32.28
16	12.70	50	19.25	84	32.80
17	12.84	51	19.54	85	33.33
18	12.97	52	19.85	86	33.88
19	13.10	53	20.15	87	34.43
20	13.25	54	20.47	88	35.01
21	13.38	55	20.79	89	35.62
22	13.52	56	21.11	90	36.24
23	13.67	57	21.43	91	36.89
24	13.83	58	21.76	92	37.55
25	13.97	59	22.10	93	38.24
26	14.12	60	22.46	94	38.95
27	14.26	61	22.82	95	39.70
28	14.42	62	23.18	96	40.49
29	14.57	63	23.55	97	41.33
30	14.73	64	23.92	98	42.25
31	14.90	65	24.29	99	43.19
32	15.07	66	24.67	100	44.19
33	15.24	67	25.05		
34	15.43	68	25.45		

348. La vérification des degrés d'un alcoomètre est si utile que je crois devoir donner à mes lecteurs le moyen simple dont on peut faire usage pour obtenir cette vérification en un instant :

On trace (fig. 88) une ligne horizontale HD sur une feuille de papier de 80 centimètres longueur, 65 largeur, et sur cette base

on marque les points 100, 90, 80, etc., à des distances de H, représentées par :

Centimètres.	
77.502 pour le point.....	100
59.454.....	90
47.022.....	80
36.813.....	70
28.192.....	60
20.924.....	50
15.027.....	40
10.655.....	30
7.314.....	20
4.075.....	10
0.....	0

On joint le sommet A de la perpendiculaire élevée sur le point 50, d'une part à l'extrémité H de la base ou 0 degré, de l'autre à l'ex-

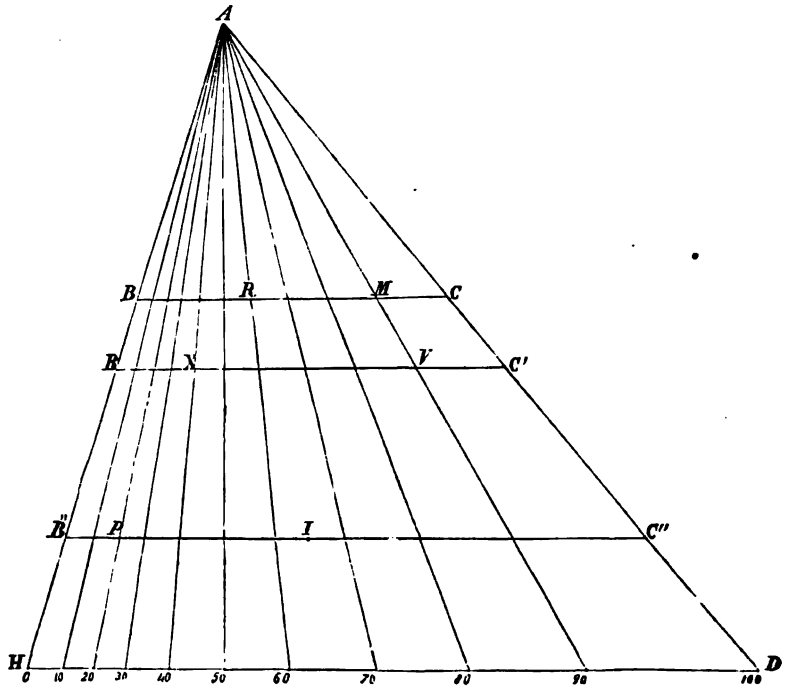

FIG. 88.

trémité D ou 100 degrés. On joint ensuite le sommet A par des

droites aux points intermédiaires 90, 80, 70..., etc. On a tracé ainsi le triangle dans lequel BM, B'V, sont proportionnelles.

Il suffit de présenter l'alcoomètre à vérifier sur les lignes où peuvent être placés à la fois ses points extrêmes, 20 et 60, par exemple, en PI, si la distance des deux points est égale à cette longueur, pour voir si tous les points intermédiaires coïncident avec ceux de la figure; sinon la division de l'alcoomètre est défectueuse et doit être remplacée. On se placerait de même en RM pour l'instrument dont les poids extrêmes 60 et 90 sont à cette distance, en XV si les points extrêmes 40 et 90 sont aux extrémités d'une échelle de cette longueur, etc.

Tous les degrés intermédiaires peuvent être tracés sur la figure au moyen de la formule :

$$L = 3 \times \frac{1 - D}{D}$$

Exemple : 82°; la densité correspondante D = 8.539

$$L = 3 \times \frac{0.1411}{0.8589} = \overset{\text{Centimètres.}}{49.284}$$

La figure 88 représente le tableau réduit au 1/8.

Le tableau peut servir à la construction des alcoomètres. Après avoir pris les deux points extrêmes, on les présente sur les lignes correspondantes du tableau, qui donne immédiatement les points intermédiaires.

Les liquides alcooliques renferment souvent des gaz dont il importe de connaître la nature. Après la fermentation, ils contiennent de l'acide carbonique en abondance, et dans d'autres conditions, ils sont plus ou moins chargés d'air ou d'autres gaz. On peut mesurer ces gaz par les procédés suivants :

546. 1° *Détermination du gaz acide carbonique.* — A. Si cet acide est en dissolution, *sous la pression ordinaire*, comme dans un moût ou dans du vin, on mesure soigneusement 250 c. c. (ou davantage, jusqu'à 1000 c. c. au plus), et on les introduit dans un ballon de verre suffisant (fig. 89), qu'on relie aussitôt par un tube de caoutchouc avec le condenseur EF, assez connu pour ne pas

nécessiter une description. Le ballon, placé dans un bain d'eau salée, peut être porté à l'ébullition en chauffant la bassine de fonte sur un petit fourneau (celui de la figure est à gaz). La chaleur dégage l'acide carbonique, qui entraîne un peu d'eau mêlée d'alcool, dont le condenseur produit le retour. Le gaz humide est chassé dans l'éprouvette S, où il se dessèche complétement au contact de la

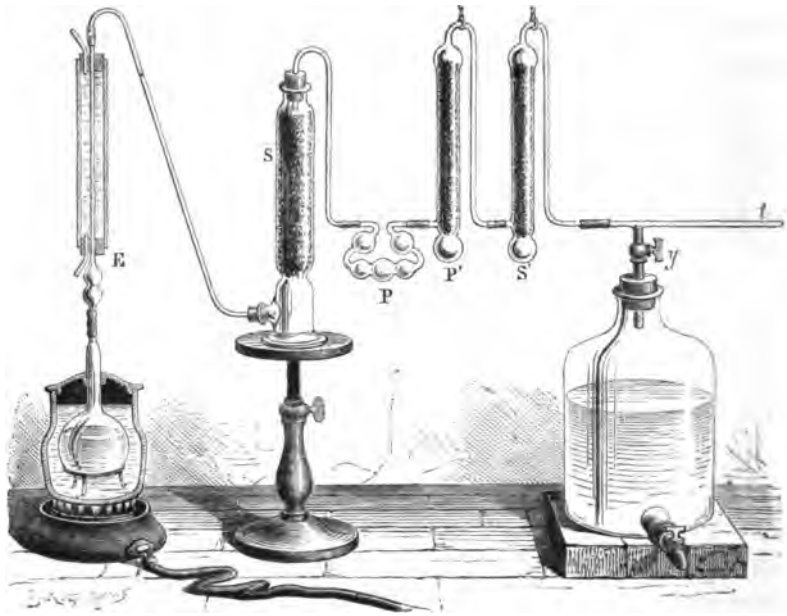

Fig. 89.

ponce sulfurique. Au bout d'un quart d'heure d'ébullition et sans arrêter, on ferme avec le bouchon *t* la sortie de l'air, et on ouvre, d'une part, le condenseur en E, et de l'autre le passage vers le flacon, en tournant le robinet *y*. Si l'on ouvre le robinet d'eau aussitôt après avoir adapté en E un tube de potasse fondue, l'eau qui s'écoule du flacon produit un appel capable d'amener tout le gaz dans la potasse du tube à boules P. Ce tube, pesé d'avance avec le tube voisin P' (1) plein de potasse fondue et pesé de nouveau après

(1) J'emploie cette forme de tubes plus maniable et plus solide que la forme en U ordinaire.

l'analyse, donne le poids exact de l'acide carbonique dégagé. Voici les nombres d'une expérience :

	gr.
Poids des tubes P et P' avant l'analyse.....	37.828
Poids — après l'analyse.....	37.897
Poids de l'acide carbonique pur et sec.	0.069

Il est facile de changer ce poids en volume, puisque 1 c. c. de gaz pèse $1^{milligr},98$ à 0° et $0^{m}.60$. Ce procédé n'exige ni mercure, ni baromètre, ni corrections difficiles.

B. Si le gaz est en dissolution sous une pression plus forte, comme dans les vins mousseux, il faut suivre une autre marche. La seule possible consiste à appliquer sur la bouteille un aphromètre séparé de son manomètre (la figure 90 représente l'ensemble avant cette séparation).

Fig. 90.

On ouvre doucement le robinet, de manière que le gaz carbonique sorte de la bouteille avec lenteur, et quand ce gaz ne montre plus à froid sa force expansive, on fait chauffer le bain d'eau salée, et on le porte peu à peu jusqu'à l'ébullition, comme pour le ballon de l'expérience précédente.

En quoi consiste l'aphromètre. C'est un instrument que nous avons imaginé, M. Jaunay et moi, en 1855, pour connaître la pression dans un espace très-restreint, comme la chambre d'une bouteille, *sans changer cette pression*.

Le problème consiste à introduire dans la bouteille de tirage, sans l'ouvrir, un tube disposé de manière à établir une communication, bien libre, entre la chambre à gaz carbonique et un manomètre. — Nous résolvons cette première difficulté par l'emploi d'une vis creuse V *t'* (fig. 91) dans l'intérieur de laquelle est logée la tige *t'*, terminée en bas par la pointe, ou cône évidé, V'. Cette pointe peut être éloignée, ou rapprochée, à volonté, du bout de la vis, suivant la marche imprimée à la tige, au moyen d'un bouton B,

qui lui sert de tête, et lui est fixé par une vis de pression *z;* le bouton entre à vis dans un écrou E : lorsqu'on le visse, la tige, et le cône V′, descendent; dans le cas contraire, V′ remonte, et ferme l'extrémité *t′* de la vis V*t′*. Prenons maintenant une bouteille D (fig. 91), faisons tomber le fil de fer, conservons les ficelles et coupons, entre elles, avec un couteau, le plus possible du bouchon pour obtenir un plan bien uni *gk :* nous pourrons piquer le liége, et y enfoncer le cône V′, malgré la compression, *t′* s'engagera de même, puis en tournant la vis V *t′*, elle pénétrera dans le bouchon, et bientôt l'extrémité V′ *t′* le dépassera, comme la figure 91 le représente, et se trouvera dans la chambre à gaz. Le liége ne se trouve pas le moins du monde écorché; aucune obstruction de la vis V *t′* ne peut avoir lieu, protégée comme elle l'est par le cône V′, remonté le plus possible; vissons alors le bouton B, nous ferons descendre un peu V′, et nous ouvrirons librement l'extrémité *t′* de la vis. Ainsi nous mettrons l'intérieur de cette vis en communication parfaite avec la chambre à gaz. Celui-ci pourra donc y exercer sa pression, et si nous joignons enfin cet intérieur avec un manomètre, nous saurons très-exactement la véritable *force* du gaz exprimée en atmosphère.

Fig. 91.

Ici se présentait une nouvelle difficulté : de quel manomètre pourrait-on se servir? On en connaît un grand nombre, mais presque tous sont impossibles dans la circonstance actuelle. D'abord on ne peut évidemment pas songer aux manomètres *à air libre*, qui exigent des colonnes de mercure de plusieurs mètres et ne sont nullement portatifs. Peut-on davantage employer les instru-

ments *à air comprimé?* Ceux-ci peuvent-être réduits à un petit volume : il nous était facile, par exemple, de joindre un petit manomètre courbe A B *m* (à gauche, fig. 91) à la pièce V *m* qui surmonte la vis V *t'*, ou mieux encore à l'écrou G, en haut du cadre *f h l r;* mais cet instrument lui-même, avec le plus petit volume possible, aurait mille inconvénients; le plus grave serait de *ne pouvoir donner des mesures exactes.* En effet, pour connaître la pression du gaz carbonique, dans une chambre aussi peu volumineuse que celle des bouteilles, il faut, de toute nécessité, ne pas offrir au gaz le moindre espace où il puisse s'étendre, car son accroissement de volume entraîne une diminution de pression rigoureusement inverse. Si la chambre est de 6 centimètres cubes, et si la boule du manomètre contient un de ces centimètres (c'est le moins possible), l'augmentation de volume du gaz sera d'un sixième de la chambre, ou d'un septième du volume total, et sa pression tombera d'un septième par le fait même. En la supposant de 7 atmosphères dans la chambre, on la trouvera de 6 au manomètre, ce qui rendrait toutes les comparaisons impossibles. — Et si nous ajoutons que ces instruments ne peuvent être conservés sans des dérangements continuels, si nous disons que le mercure les détruit promptement, que leur fragilité, comme on le voit bien, est extrême, on comprendra la difficulté de trouver une solution convenable pour ce problème, selon nous, très-important.

347. Heureusement nous possédons depuis plusieurs années, grâce à l'un de nos meilleurs mécaniciens, Bourdon, un manomètre à l'aide duquel nous avons pu sortir d'embarras. Sa construction est très-simple. A O X (fig. 91) est un tube aplati, roulé sur une de ses parties plates en un cercle presque entier : l'extrémité A, soudée à la boîte-enveloppe, sert de support au reste du tube, qui joue en liberté dans cette boîte; l'autre extrémité X, hermétiquement close, est liée par une petite lame d'acier *n* à une aiguille, mobile autour d'un axe *u*. Le tube étant abandonné à lui-même, l'aiguille est dirigée sur la première division d'un arc de cercle, dont le centre est en *u*. Si maintenant l'on comprime

de l'air, ou de l'eau, dans le tube, l'inégalité de pression, sur ses deux faces plates, l'oblige à ouvrir son cercle, et éloigne l'extrémité X du point fixe A. Tous les mouvements de X sont rendus très-sensibles par l'aiguille, et l'on voit, sans peine, ce qui reste à faire pour graduer l'instrument. Il suffit de régler les pressions au moyen d'un manomètre à mercure, et de marquer, à chaque atmosphère, les positions de l'aiguille sur l'arc de cercle.

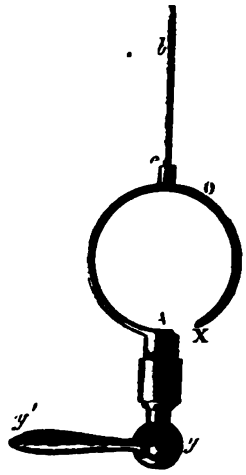

Fig. 92.

548. Le manomètre Bourdon, précieux par sa simplicité, dans toutes les circonstances, devient inestimable pour résoudre le problème dont nous nous occupons. Après l'avoir soigneusement rempli d'eau, nous le vissons (fig. 91) en G, sur le cadre *fhlr;* il communique avec la vis creuse V*g'*, par le tube latéral *hlg*, dont on le sépare à volonté par un simple mouvement du robinet Y (la clef est traversée par deux demi-perforations perpendiculaires, G*t*, *th*). Le reste du cadre est massif.

Aussitôt la vis V*g* passée dans le bouchon, jusqu'à la saillie de *g'* près D' (fig. 91), le manomètre peut être soumis à la pression du gaz : il suffit de tourner convenablement la clef du robinet Y, et, à l'instant même, l'aiguille indique cette pression. Pour être exact, il faut encore tenir compte de la capacité intérieure de la vis V*g*, et de celle du tube *glh*G. La première est bien faible, puisqu'elle est presque remplie par la tige *tg ;* cependant elle existe, et produirait une diminution légère de pression, si nous ne prenions pas le soin de la remplir d'eau comme le manomètre et comme le tube *glh*G. Ainsi l'instrument tout entier est plein d'eau ; le gaz acide carbonique de la chambre ne peut plus éprouver qu'un très-léger accroissement de volume : c'est celui que le tube plat du manomètre affecte lui-même en s'ouvrant par la pression (1) ; mais cet accroissement est, à

(1) On en donne aisément la preuve en ajustant un petit tube de verre *be* sur

très-peu près, compensé par la diminution que lui fait subir l'intrusion de V g, comme nous en sommes assurés.

Tel est l'instrument dont nous faisons usage pour déterminer la pression du gaz acide carbonique dans les bouteilles. Nous avons dû lui donner un nom spécial; et, pour nous conformer à une antique habitude, nous avons tiré du grec les deux bases de sa dénomination. On aurait peut-être de la peine à dire *mesure-mousse;* on dira plus aisément aphromètre (ἀφρός, mousse, écume; μέτρον, mesure).

349. — L'aphromètre rend service dans beaucoup d'autres circonstances.

Je montrerai (note J) l'immense avantage de son emploi pour régler les proportions de sucre à introduire dans le liquide destiné à devenir spiritueux au moment de la fermentation, de manière à atteindre le degré de richesse alcoolique voulu, sans avoir la moindre crainte de dépasser ce terme ou de rester en deçà.

Pendant la fermentation, il permet de suivre des yeux, avec la plus grande exactitude, le travail intérieur, la prise de mousse. On peut, en effet, le laisser dans la bouteille remise en tas : la vis Vt' ne laisse perdre ni vin ni gaz, surtout en la graissant un peu avant de l'introduire. Un coup d'œil, chaque jour, fait très-aisément, et très-sûrement, connaître le développement du gaz, et l'instrument devient le guide le plus précieux pour la bonne direction du travail. Ainsi l'on peut juger sans hésitation, plusieurs jours d'avance, le moment précis où la casse devra commencer, si l'on n'a pas eu soin de doser le sucre, et l'on prend ses mesures en conséquence. Nous avons reconnu, par de très-nombreuses épreuves, que la plus grande pression, dans les bouteilles, ne dépasse jamais 8 atmosphères, et que la casse amène alors ses ravages avec rapidité. Si l'on examine attentivement la marche de l'aphromètre, on voit comment le vin passe de 1 atmosphère à 2, de 2 à 3, et on peut fixer le jour, et l'heure, où le gaz atteindra 7 à 8 atmosphères, pression à laquelle commencerait l'œuvre de destruction. On sait juste à quel

le tube plat AOX (fig. 92); on remplit l'appareil d'eau jusqu'en b, puis on écarte avec le doigt l'extrémité X. L'eau s'abaisse de plus en plus.

moment le vin devra cesser de rester dans les conditions où il se trouve; s'il faut le descendre en cave froide, etc. A ce point de vue, l'aphromètre comble une lacune des plus importantes.

350. — On voudra bien observer, combien il est facile d'avoir continuellement sous les yeux, *dans son cabinet*, le manomètre, où viennent se marquer les progrès du travail accompli dans la cave. Après avoir vissé l'aphromètre dans une bouteille, sans enlever cette bouteille du tas, on peut dévisser le manomètre, le faire sortir de l'écrou G (fig. 91), et le porter ensuite où l'on veut : par l'interposition d'un tube de cuivre, ou d'étain, entre le cadre laissé dans la cave, et le manomètre Bourdon placé sur les murs du cabinet, on a encore l'aphromètre : il suffit de remplir exactement d'eau le tube nouveau pour n'avoir point changé ses conditions essentielles, et pour connaître ses indications, à tout moment, sans descendre à la cave.

351. Enfin l'aphromètre est facilement transportable. On peut l'emporter en voyage sans gêne sérieuse. On peut donc étudier, avec une exactitude extrême, la fermentation chez soi ou au dehors.

352. La détermination des autres gaz que les liquides spiri-

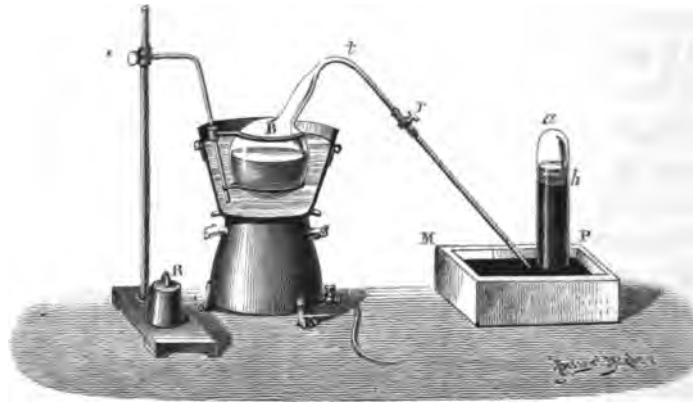

Fig. 93.

tueux tiennent en dissolution exige beaucoup de soin. J'emploie le petit appareil représenté figure 93. B est un ballon de verre

de 600 à 2000 centimètres cubes soudé au tube recourbé *trs*, muni d'un petit robinet *r*. On introduit un peu d'eau dans le ballon, environ autant que l'on se propose d'employer de vin, de 300 à 1000 centimètres cubes. L'eau, mise en ébullition vive pendant quelques minutes, chasse tout l'air du ballon et du tube, ce dont on s'assure en tenant l'extrémité *s* dans de l'eau jusqu'à ce qu'aucune bulle de gaz permanent ne se condense plus. On arrête le feu et on laisse remonter l'eau un peu au-dessus du robinet *r*, qu'on ferme à ce moment. Le ballon contient alors de l'eau parfaitement pure de gaz, surmontée d'un vide où il ne s'en trouve pas non plus de trace. Il peut être transporté sans aucune gêne près du tonneau contenant le vin à examiner. Ce liquide doit être soutiré à l'instant même de l'analyse par un tube recourbé, muni d'un double robinet, qui permet de le remplir de vin, et dont l'extrémité est rattachée ensuite à l'extrémité du tube du ballon par un petit tube de caoutchouc. Le vin du tonneau peut être amené ainsi jusque dans le ballon sans aucune altération de la nature et de la quantité de ses gaz, parce que le tube *rs*, demeuré plein d'eau pure, est lié au tube, plein de vin, du tonneau, sans discontinuité de liquide. Si l'on ouvre alors doucement les robinets *z* et *r*, le vin est aspiré dans le ballon, où il se mêle avec l'eau, ce qui n'a pas d'inconvénient et offre plusieurs avantages pour l'analyse. On plonge de nouveau l'extrémité *s*. Après avoir fermé les robinets, on sépare les deux tubes, et dans de l'eau bouillie (celle qui a distillé pour produire le vide), on ouvre très-doucement *r*, et un peu de cette eau se trouve aspirée pour amener dans le ballon la petite quantité de vin restée dans le tube *rs*. Pour connaître la proportion du vin soumis à l'analyse, il faut peser le ballon rempli en partie d'eau pure d'abord, et le peser de nouveau après l'indroduction du vin. Une balance ordinaire, sensible à 50 milligrammes, est convenable. On aurait de suite, par la différence des deux poids, le poids exact du vin si l'on n'avait pas ajouté quelques grammes d'eau bouillie après le vin. Il est très-facile de mesurer cette eau en centimètres cubes, ou en grammes, et de déduire son volume, ou son poids, du volume ou du poids du vin.

Voici un exemple :

Ballon avec eau (et support).....	452gr.4
Ballon après l'entrée du vin et de l'eau bouillie....	986.3
Différence ou poids du vin et de l'eau bouillie.....	533.9
Eau bouillie en grammes.....	22.4
Poids du vin analysé.....	511.5

Ce poids de vin est facile à transformer en volume. On prend la densité du vin, soit avec le densimètre (§ 405), soit par le moyen indiqué (§ 16), et on en déduit le volume.

Supposons la densité trouvée 0.992, il est clair que le poids 511.5, divisé par cette densité, donne le volume du vin, qui est 615cc.6. Les pesées faites, on plonge l'extrémité *s* du ballon dans la cuve à mercure MP, sous une éprouvette *as* remplie de métal. On fait chauffer le bain d'eau salée de B, et quand l'ébullition du vin commence, on ouvre très-doucement le robinet *r*, pour juger, par le mouvement du mercure, l'utilité d'augmenter ou de diminuer le feu. Lorsque le robinet *r* peut être ouvert, l'ébullition dégage tous les gaz dissous mêlés à une vapeur alcoolique dont la condensation forme au-dessous d'eux, dans l'éprouvette, une couche liquide incolore *h*. Ce liquide est très-gênant pour une évaluation exacte du volume des gaz. Il est ordinairement formé de moitié d'alcool et moitié d'eau, ce qui lui permet de dissoudre assez d'acide carbonique pour rougir le tournesol comme un acide puissant, et de retenir en dissolution près de deux fois son volume d'acide carbonique. Il est nécessaire, ou de mesurer sa richesse alcoolique et de calculer l'acide carbonique, ou d'y introduire assez de chlorure de calcium pour former l'hydrate cristallisé de ce sel $CaO.(HO)^6$, qui laisse tous les gaz dégagés.

Le reste de l'analyse se fait par les moyens connus : on absorbe l'acide carbonique par la potasse ou la soude caustiques. On absorbe ensuite l'oxygène par le phosphore, le pyrogallate, l'hydrosulfite, etc. Le résidu est considéré comme de l'azote. S'il s'était produit un peu d'hydrogène, ce qui peut avoir lieu dans certaines fermentations, ce gaz serait déterminé par combustion avec l'oxygène, tous moyens pour lesquels je dois renvoyer aux Traités de chimie.

Après l'analyse, il faut vider le ballon et le nettoyer; rien de plus simple, on le retourne dans la position de la figure 94, et on le chauffe avec une lampe à gaz (ou à esprit-de-vin : c'en est une dans la figure); bientôt le vin arrive à l'ébullition; sa vapeur produit une pression qui fait sortir le liquide en *s*. On y fait rentrer un peu d'eau qu'on expulse à son tour pour rincer, etc., etc. Les analyses

Fig. 94.

faites sur les moûts, et même certains vins, produisent une écume volumineuse dont le passage dans l'éprouvette serait une gêne : on s'en débarrasse par une goutte d'huile à manger qu'on fait absorber avec le liquide à étudier.

333. L'acide carbonique, dégagé des cuves par la fermentation, produit de très-fâcheux effets, de grands dangers même, pour les personnes qui ne connaissent point ses propriétés. C'est un gaz irrespirable, et il peut donner la mort dans des circonstances qu'il est très-important de connaître. Il est, par lui-même, inodore et sans saveur; il n'a pas non plus de couleur; il est entièrement semblable à l'air pur. Aucun de nos sens n'est apte à nous le faire connaître directement. On ne peut juger de sa présence que par certains phénomènes chimiques; et, dans de telles conditions, il est

est facile de comprendre que nous pouvons être exposés à le respirer, même pur, sans être, à l'avance, avertis du danger. Les accidents qu'il produit aux vendanges sont nombreux tous les ans; beaucoup deviennent promptement mortels, et nous ne pouvons mettre trop de soin à nous en rendre compte.

554. Prenons d'abord une certaine quantité de ce gaz à sa sortie d'une cuve; pour cela mettons une éprouvette, remplie d'eau, sur l'extrémité du tube *t* (fig. 95), par lequel il s'échappe; nous verrons monter, au travers de l'eau, des bulles semblables à de l'air, et bientôt l'éprouvette sera pleine. Enlevons maintenant cette éprouvette, en la fermant, le plus exactement possible, avec la main, ou avec une soucoupe (fig. 96), et retournons-la sur son pied. Nous

Fig. 95.

Fig. 96.

pourrons alors étudier le gaz qu'elle renferme, et nous lui trouverons les propriétés suivantes :

1° Il éteint les corps enflammés presque aussi bien que si on les plongeait dans l'eau. Une petite bougie, attachée dans les replis d'un fil de fer (fig. 97), et plongée, tout allumée, dans l'éprouvette, s'y éteint de suite; aucun des points de la mèche ne reste incandescent. — A ce caractère, on distingue l'acide carbonique. Lorsqu'on pénètre dans un cellier pendant le séjour du moût dans les cuves, on doit toujours avoir soin d'examiner la flamme des bougies, des chandelles, des lampes; la présence de l'acide carbonique

est accusée par le trouble, plus ou moins grand, de la lumière.

2° Il fait périr, en un instant, les animaux qui le respirent. Introduisons un moineau dans une autre éprouvette pleine de ce gaz, et nous verrons, de suite, l'oiseau perdre connaissance, et rester sans mouvement.

3° Le gaz carbonique est plus lourd que l'air, et peut le traverser en tombant, sans s'y mêler, à peu près comme un liquide. On le prouve en descendant une bougie enflammée dans une éprouvette pleine d'air (fig. 97), et versant l'acide carbonique d'une autre éprouvette, penchée sur les bords de la première. Aussitôt que cette seconde éprouvette est assez inclinée, l'acide, invisible, tombe sur la bougie et l'éteint brusquement.

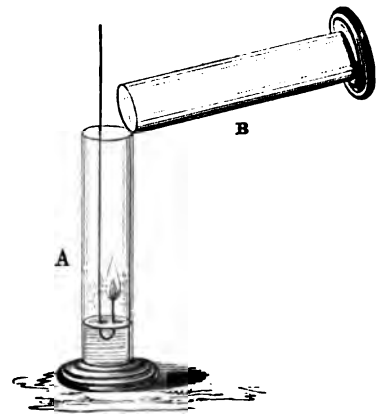

Fig. 97.

555. De ces trois faits résultent des conséquences auxquelles les distillateurs et les vignerons doivent toujours songer, pendant la fermentation du moût dans les cuves.

L'acide carbonique, en coulant dans l'air, sans se faire voir ou sentir, peut former une couche séparée, à la partie inférieure des celliers, ou des vases, dans lesquels il est contenu; cette couche d'acide irrespirable produit des phénomènes d'une apparence très-extraordinaire, mais qui dépendent des trois causes simples dont il vient d'être question.

556. Prouvons d'abord que l'air et l'acide peuvent former deux couches dont nos yeux ne peuvent nous révéler directement l'existence.

Dans une éprouvette pleine d'acide, introduisons doucement une autre éprouvette plus petite, renversée (fig. 98); cette seconde

éprouvette déplacera du gaz acide, la moitié, par exemple; et si nous la retirons ensuite, très-doucement, l'air entrera pour prendre sa place. L'air demeure, en pareil cas, au-dessus de l'acide, et ne s'y mêle pas, car une bougie, descendue dans la moitié supérieure *m* de l'éprouvette, brûle tranquillement, tandis qu'elle s'éteint sur-le-champ lorsqu'on la descend dans la moitié inférieure *v*.

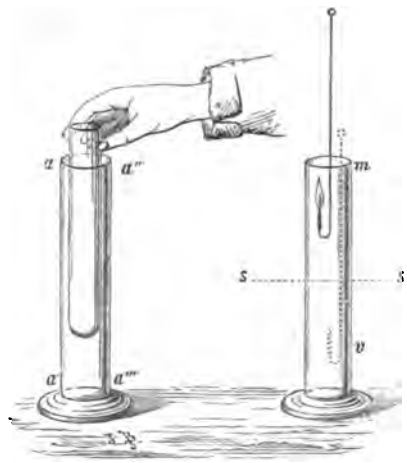

Fig. 98.

Un animal vivant, mis à la place de la bougie, périt bientôt dans le gaz où cette bougie s'éteint. Je citerai deux exemples de nature à bien faire comprendre les dangers occasionnés par le gaz carbonique. — Il existe, près de Naples, une grotte célèbre, la *Grotte du Chien*. L'homme qui pénètre dans cette grotte n'éprouve aucun malaise appréciable; mais le chien qui l'accompagne étouffe bientôt, et resterait mort si son maître ne lui rendait la liberté de sortir, liberté dont il profite avec une sorte de fureur. — Ces deux faits s'expliquent aisément : l'acide carbonique, exhalé par le terrain volcanique de la grotte, se répand en une couche séparée de l'air à une hauteur de 50 centimètres environ; le chien, en raison de sa forme, a la tête plongée dans cette couche qui l'étouffe et le tuerait en quelques instants. Son maître respire de l'air pur, et n'est pas incommodé.

Ces phénomènes ne sont pas, à beaucoup près, rares, comme on pourrait le penser; voici un second exemple :

La forêt Noire présente un ruisseau qui se dessèche en été, et dont l'eau se trouve peu à peu remplacée par une couche d'acide carbonique sortant du sol. Cette couche s'élève à peu près à 90 centimètres, où elle se maintient en raison de la tranquillité de l'air, maintenue par les plantations avoisinantes. Les oiseaux, attirés par

la fraîcheur de l'air, viennent sans cesse au ruisseau, tant que la sécheresse n'est pas extrême. Rien ne les trouble aussi longtemps qu'ils restent à une certaine hauteur, mais s'ils s'approchent trop du lit du ruisseau, ils sont pris de vertige, et meurent en quelques secondes. Les bûcherons viennent tous les jours enlever ces produits d'une chasse dont l'acide carbonique naturel fait tous les frais.

On observe des faits du même genre à chaque instant : les puisatiers sont continuellement en butte aux influences pernicieuses de l'acide carbonique, et souvent ce gaz devient assez abondant, au fond des puits, pour les forcer d'interrompre leurs travaux.

337. Les distillateurs et les vignerons sont plus exposés que personne; la figure 99 va nous montrer comment : l'acide,

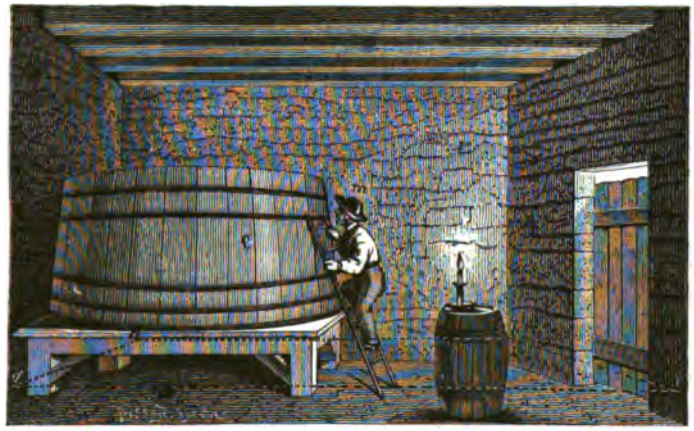

Fig. 99.

produit par la fermentation de la cuve C, remplit d'abord cette cuve jusqu'au bord, et tombe ensuite en ligne verticale autour des parois; il forme, sur le sol de la cuverie, une couche *a b c d*, qui va sans cesse en augmentant d'épaisseur, tant que la porte et les fenêtres restent fermées. Entre-t-on alors dans le cellier, et ferme-t-on la porte derrière soi, pour éviter l'effet d'une basse tempéra-

ture extérieure, ou par toute autre raison, voici les accidents qui peuvent se présenter : le vigneron ne s'aperçoit d'aucun danger, même avec une chandelle, qu'il tient à la main ou qu'il pose sur un tonneau, bien au-dessus de la couche *a b c d;* il marche vers la cuve, il n'éprouve rien; ses pieds seuls nagent dans l'acide carbonique. — Il monte à l'échelle, et quand sa tête arrive près des bords de la cuve, si la fermentation est active en ce moment, il éprouve tout à coup des vertiges, un étourdissement complet, et il tombe souvent jusqu'à terre. S'il lui reste un peu de connaissance et de force, il se relève et il appelle au besoin; mais peut être étourdi au point de ne pouvoir se relever, ni appeler, et, dans ce cas extrême, sa mort est imminente, parce que sa tête plonge dans l'acide lorsqu'il est étendu sur le sol. Il respire de nouveau le gaz délétère, et ne tarde pas à succomber.

Les hommes qui pénètrent dans la cuve, pour donner un nouveau foulage en pleine fermentation, courent les mêmes périls, dont tous les lecteurs attentifs peuvent maintenant bien comprendre l'étendue.

888. Les cuves couvertes permettent facilement de se débarrasser d'un gaz si redoutable. On peut même, au moins dans les grandes exploitations, l'utiliser en s'en débarrassant. On dirige l'extrémité du tube de dégagement de la cuve, dans un petit baril à moitié plein d'eau, et on lui fait affleurer le liquide; le gaz amené par ce tube et débarrassé de sa vapeur alcoolique, pénètre, par un autre tube dans un grand tonneau plein de carbonate de soude en cristaux; il est absorbé par ce sel, qui se tasse, peu à peu, par suite de la séparation d'une grande quantité d'*eau de cristallisation*, à mesure que l'acide absorbé le change en bicarbonate; de là, le gaz passe en un deuxième tonneau, où il produit le même effet. Le bicarbonate, extrait des tonneaux, n'a besoin que d'être égoutté, et séché, pour entrer dans le commerce. Son prix couvre largement la dépense, de main d'œuvre, nécessitée par sa préparation. 100 hectolitres de vin produisent assez d'acide carbonique pour faire 2900 kilogrammes de bicarbonate.

559. L'acide carbonique n'est pas le seul gaz délètère qui menace la vie, ou les forces, du distillateur. Camille Saint-Pierre a montré que l'air placé au-dessus du spiritueux dans des vases de grande dimension, ou conservé dans ces vases, en présence de la lie, peut devenir irrespirable, par l'absorption de l'oxygène (sans production notable d'acide carbonique) et la réduction à l'*azote* presque pur.

C. Saint-Pierre a trouvé :

	Foudre de 140 hectolitres.	Foudre de 56 hectolitres.
Oxygène	16.67	13.04
Azote	83.34	86.96
Acide carbonique	0.00	traces.
	100.00	100.00

Ces *airs*, où l'oxygène est si diminué, ne peuvent déjà plus entretenir la combustion. Une bougie allumée s'y éteint; la respiration, très-gênée, n'est cependant pas encore impossible.

En pareil cas, le remède est, uniquement, un *balayage* de l'atmosphère des vases pour les remplir d'air nouveau; les alcalis, la chaux, n'ont aucun pouvoir absorbant (1).

560. Une analyse dont nous devons nous occuper avec soin, c'est l'analyse des mélanges très-complexes connus sous le nom de *salins*, et qui proviennent de la calcination des plus bas produits des fabriques.

Ces mélanges ont une complication facile à apprécier dans le tableau suivant :

(1) *Messager agricole*, octobre 1866.

Carbonate de potasse	27.47	38.12	44.25
— soude	30.92	17.86	12.09
— chaux	0.00	0.00	0.07
Sulfate de potasse	6.35	18.21	6.38
— soude	1.14	0.15	2.13
Chlorure de potassium	23.76	17.49	26.42
— sodium	2.86	1.46	1.70
Phosphate de potasse	3.68	3.41	3.52
— soude	0.29	0.43	0.21
Azotite de potasse	0.18	0.00	0.03
Silicate de potasse	1.85	2.26	1.18
— soude	0.48	0.17	0.08
Aluminate de potasse	0.59	0.30	1.70
— soude	0.23	0.06	0.24
Oxyde de fer	0.00	0.00	0.00
— manganèse	0.00	0.00	0.00
Cyanure de potassium	0.09	0.04	0.04
Sulfure de potassium	0.11	0.04	0.06
Humidité	0.00	0.00	0.00
	100.00	100.00	100.00

On voit combien l'analyse de mélanges aussi complexes doit demander de soins ; il en faut beaucoup pour les opérations matérielles, mais il en faut encore plus pour bien interpréter les résultats. Voyons d'abord ce qui concerne les premières.

861. *Mesure de l'acide carbonique.* — Le moyen qui donne le plus de précision est celui de Fresenius et Will : On introduit dans une fiole F (fig. 100) 5, 6, 10 grammes de salin pesés au milligramme et deux ou trois fois autant d'eau pure. On adapte à la fiole un bouchon à deux trous ; dans l'un de ces trous on loge le tube NAI, dont le renflement contient de 4 à 8 grammes d'acide sulfurique (à 84° densim.) ; dans l'autre, on loge un tube de dessiccation DBL, contenant en B de la ponce sulfurique. On pèse cet ensemble dont le poids total peut ne pas dépasser 80 grammes, mais peut être porté à 250, suivant la balance dont on dispose. On adapte alors en I et en L deux autres tubes de dessiccation IS et LR au moyen de caoutchouc I et L soigneusement attachés. Alors on souffle doucement en V (même avec la bouche) pour faire monter l'acide de A

jusqu'en N, en inclinant l'appareil de FZ sur l'horizon; l'acide tombe goutte à goutte dans la solution F du salin broyé et de l'eau : il en dégage l'acide carbonique peu à peu. Lorsque l'on a tout versé, quelques minutes suffisent et, au besoin, un peu de chaleur appliquée au salin, en promenant la fiole de plusieurs tours au-dessus de la flamme d'une bougie, d'un bec de gaz, etc., pour rendre le dégagement complet. On adapte en Z un aspirateur capable de faire passer deux ou trois litres d'air de V en Z et de bien faire sortir le gaz carbonique de la fiole : puis on détache les tubes R et S avec leurs caoutchoucs et on pèse la fiole avec ses deux tubes NAI, BBL. Il est clair qu'une seule matière est sortie de cet appareil, l'acide carbonique des carbonates. La différence de poids représente donc exactement cet acide. Exemple :

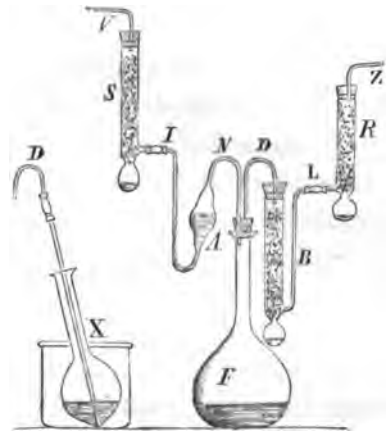

FIG. 100.

Poids du salin..... 10 grammes.

	gr.
Fiole avec ses tubes et l'acide A avant l'expérience...	138.672
— — après.....	136.844
Acide carbonique dégagé.....	1.828

Observons, toutefois, que l'acide carbonique pourrait ne pas être le seul gaz expulsé : les sulfures dégagent un peu d'acide sulfhydrique; les cyanures, un peu d'acide cyanhydrique; les azotites, un peu de gaz bioxyde d'azote. — On peut retenir les deux premiers, en plaçant dans le tube, au-dessus de la ponce, une petite couche de sulfate de plomb, tout l'acide sulfhydrique est absorbé sans rien dégager; de son côté, l'acide cyanhydrique est retenu par simple condensation. Quant au gaz bioxyde d'azote, il est dégagé avec

l'acide carbonique, mais sa proportion est ordinairement négligeable. Si elle avait de l'importance, il faudrait une analyse spéciale. J'y reviendrai tout à l'heure.

562. Une autre méthode très-rapide, et presque aussi précise, est celle du Gazhydromètre. Les 10 grammes de salin sont introduits dans le flacon F (fig. 56, p. 414); on ajoute 20 centimètres cubes d'acide sulfurique au quart, et on opère comme pour le carbonate de chaux. Le gaz est recueilli dans la vessie entourée d'eau à + 15°. Sa mesure est immédiate et n'exige pas de correction. Les 20 centimètres cubes de bisulfate environ, formés par les 20 c. c. d'acide et le salin, peuvent retenir un peu de gaz; j'ai trouvé par plusieurs essais 10 à 12 c. c. — On ajoute ce nombre à celui du volume d'eau écoulée dans l'éprouvette E. Exemple :

10 gr. du même salin produisent 938 c. c. d'eau dans l'éprouvette.
ajoutant..... 12

On a pour total..... 950 de gaz humide.

563. *Bioxyde d'azote.* — On reconnaît la présence de ce gaz par un essai préliminaire dans une fiole semblable à celle de l'analyse précédente, mais où l'on remplace le tube B par un bout de tube ajusté sur D, à l'aide d'un caoutchouc. On plonge l'extrémité de ce tube dans les quelques gouttes de solution saturée de sulfate de fer contenues par le petit renflement soufflé au fond du ballon X (fig. 100). On traite 10 grammes de salin par l'acide sulfurique, comme dans l'essai précédent, en faisant passer tout le gaz au travers du sulfate ferreux. La moindre trace de bioxyde d'azote colore ce sel vert en rouge brun. — Si l'on veut mesurer sa quantité, il faut recourir au procédé indiqué dans les traités d'analyse.

564. *Mesure de l'acide sulfurique.* — Avant d'aller plus loin, disons, que pour rendre toutes les analyses exactement comparables, il faut employer un moyen simple et certain de faire toutes ces analyses sur la même quantité de matière. Ce moyen consiste à dissoudre un poids de salin, suffisant pour toutes les analyses, dans

un volume d'eau connu, et prendre pour chaque analyse 50 ou 100 centimètres cubes de la dissolution. Prendre 50 ou 100 c. c. avec une pipette est une opération prompte et facile avec la plus grande exactitude. Peser chaque fois la dose de salin serait beaucoup plus long, et ne donnerait jamais la même matière.

Supposons donc une dissolution, *omni usu*, de 100gr.000 par litre, et prenons 50 centimètres cubes, c'est-à-dire la *partie soluble de* 5 *grammes salin*. Versons cette dose dans une fiole de 500 c. c. (bague enlevée, bords de la coupure fondus à la lampe), neutralisons doucement ce liquide par de l'acide chlorhydrique au tiers, ou au quart, et ajoutons du chlorure de baryum en petit excès; faisons bouillir et jetons le liquide trouble sur un filtre de papier Berzelius, de 8 centimètres de rayon. Lavons à l'eau très-chaude, d'abord un peu acidulée par l'acide chlorhydrique, puis pure; faisons sécher le filtre sur une feuille du même papier d'abord à froid, puis à chaud, sur la feuille de verre dont on double le couvercle de cuivre d'un bain d'eau bouillante, et nous pourrons facilement connaître le poids de sulfate barytique formé par les sulfates du salin.

On prend une feuille de papier à lettre bien lisse, on fait tomber le sulfate sec de son filtre sur ce papier, en frottant le filtre, comme une blanchisseuse le linge; on brûle le filtre dans un creuset de platine, jusqu'à la disparition du carbone; on arrose d'une ou deux gouttes d'acide sulfurique, on calcine de nouveau; sur cette cendre bien calcinée, on fait tomber le sulfate du papier à lettre, on porte au rouge, et après refroidissement on pèse le tout. Le poids du sulfate barytique donne aisément celui de l'*acide sulfurique* des 5 grammes salin.

1000 de sulfate barytique = 0.3433 d'acide SO^3.

868. *Mesure du chlore.* — Dans un flacon de 300 centimètres cubes on verse une pipette de 50 c.c. solution *omni usu;* on acidule par AzO^5 pur, et on verse une solution d'azotate d'argent; cette solution peut être titrée, mais peut donner alors une incertitude dont j'ai expliqué plus haut les causes (§ 477); il faut, pour éviter

toute erreur : ou faire usage du chromate, dont l'avantage est de signaler la fin de précipitation du chlorure par le commencement de précipitation du chromate argentique (nuance amarante brunâtre), ou recueillir le précipité de chlorure d'argent sur un filtre (papier Berzelius, 7 centim. rayon), et calciner ce chlorure avec précaution. Il faut le détacher du filtre sur un papier à lettre, comme le sulfate barytique, brûler le filtre seul dans un petit creuset de porcelaine, réoxyder l'argent par quelques gouttes d'acide azotique pur, calciner une seconde fois pour brûler les traces de charbon au moyen de l'azotate d'argent, réoxyder une seconde fois par quelques gouttes d'acide azotique, transformer le nouvel azotate en chlorure par quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur, faire évaporer l'excès des acides, fondre le chlorure ; s'il n'est pas incolore après cette fusion, la renouveler avec addition d'acides chlorhydrique et azotique, ce qui l'amène à la pureté, ajouter le chlorure détaché, etc. ; — peser le tout.

Le poids du chlorure d'argent donne le chlore ;

1.0000 de chlorure d'argent = 0.2474 Cl.

566. *Mesure de l'acide phosphorique.* — Cette mesure n'est pas très-facile. — L'acide existe dans les matières de ce genre à divers états, suivant la température de calcination des salins (ou potasses). Il faut purger l'échantillon de l'acide silicique dont il est chargé, puis faire passer l'acide à l'état *ordinaire*, pour le doser sans perte.

Séparer l'acide silicique est chose facile : on neutralise la pipette de 50 centimètres cubes, solution *omni usu*, par l'acide chlorhydrique pur ; on fait évaporer à sec dans un ballon, d'où l'on chasse les vapeurs à l'aide d'un soufflet à douille de verre. On reprend la matière sèche par l'eau distillée, acide qui donne une solution d'où l'acide silicique est complétement séparable par le filtre, et où tout l'acide phosphorique est contenu ; on ajoute de l'acide azotique pur très-concentré, on fait bouillir ou plutôt on tient la dissolution au bain d'eau bouillante pendant deux ou trois heures. On l'étend

d'eau alors, et on y verse de l'azotate de bismuth qui donne un précipité de phosphate blanc insoluble. Ce précipité peut être calciné dans le platine avec les précautions indiquées pour le sulfate barytique et le chlorure d'argent.

1.0000 de ce phosphate = 0.2328 acide PhO^5.

567. *Mesure de l'acide silicique.* — Elle peut avoir lieu dans la même opération que la précédente : le précipité recueilli en filtrant, la première fois, lavé à l'eau acide (chlorhydrique) très-chaude, puis à l'eau pure, est de l'acide silicique ; on le calcine avec son filtre, on le pèse, et on déduit le poids des cendres du filtre papier Berzelius, dont on a d'avance la mesure exacte. — Exemple :

10 gr. salin (1 pipette de 100 c. c.) donnent $0^{gr},078$ acide silicique.

NOTA. — Avant de reprendre par l'eau dans le ballon, il convient de chauffer fortement, ce qui est facile, en tournant régulièrement sur un feu de gaz à flammes nombreuses. — Il faut se placer sous une cheminée d'un bon tirage ou au grand air, avant de souffler dans le ballon.

568. *Mesure de l'acide azoteux.* — Les salins dont la calcination a eu lieu dans un four de température peu élevée contiennent de l'azotite ; leur solution est réductrice des sels de mercure : on ajoute quelques gouttes de bichlorure, on fait bouillir et on recueille le métal ; de son poids on déduit celui de l'acide azoteux.

569. *Mesure de l'acide cyanhydrique.* — On ne peut l'obtenir sans opérer sur un poids considérable de salin, 100 grammes environ. La dissolution doit être neutralisée par l'acide sulfurique étendu : on précipite par l'azotate d'argent, et on traite le précipité par l'acide sulfurique. Le chlorure n'est pas altéré, le cyanure est dissous ; on filtre, on lave, et on fait distiller l'eau de lavage qui abandonne l'acide cyanhydrique ; on traite le produit distillé par l'acétate d'argent. Tout l'acide cyanhydrique donne du cyanure d'argent qu'on lave et sèche.

1000 de cyanure d'argent = 0.1940 cyanogène C^2Az.

570. *Mesure de l'acide sulfhydrique.* — On doit opérer aussi

sur un poids assez grand, soit 100 grammes; on neutralise par l'acide chlorhydrique, en étendant la dissolution à deux ou trois litres. Tout l'acide sulfhydrique reste en dissolution. Une addition d'acétate de plomb donne du sulfure mêlé de sulfate qu'on recueille sur un filtre, et qu'on traite tout humide avec ce filtre par l'acide chlorhydrique dans un appareil distillatoire. L'eau distillée contient tout l'acide sulfhydrique qu'on dose par l'iode.

1.0000 d'acide sulfhydrique = 0.9412 de soufre.

571. *Mesure de l'alumine.* — On neutralise 50 centimètres cubes de dissolution *omni usu* par l'acide azotique en petit excès; on fait évaporer très-lentement au bain de sable : il se forme un dépôt d'acide silicique, d'alumine et d'oxyde de fer, si la matière en contient. A 225° — 250 il ne reste plus d'alumine soluble. — On reprend par l'eau qui laisse insolubles les corps dont nous venons de parler. L'alumine est à l'état de $Al^2O^3 (HO)^6$ (1). On traite par HCl qui dissout l'alumine et l'oxyde de fer. On filtre et on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque; on calcine le précipité au rouge sombre, son poids donne l'alumine et le fer : on traite par l'acide oxalique qui enlève le fer.

572. *Mesure de la potasse.* — On peut déterminer cette base par trois procédés :

1° *Par le chlorure de platine.* — Après avoir neutralisé par l'acide chlorhydrique et fait évaporer à siccité 10 centimètres cubes de la dissolution *omni usu* (on prend 50 c.c. de cette solution, on les étend d'eau pure jusqu'à 250 c. c. et on prend 50 c. c.). On filtre pour séparer l'acide silicique, et on concentre de nouveau jusqu'à pellicule : on ajoute du chlorure de platine, et on fait tomber le mélange au moyen d'alcool à 80 c. dans un flacon à l'émeri de 300 c. c. environ. Dans le liquide alcoolique, on ajoute moitié du volume en éther (hydrate de diène C^4H^5O), on abandonne vingt-quatre heures, après lesquelles on fait tomber le précipité jaune

(1) Deville, *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVIII, 5.

grenu, chlorure double de platine et potassium, dans un filtre de 6 à 7 centimètres de rayon, placé au fond d'un entonnoir notablement plus grand, qu'on couvre d'un disque en verre, ou en carton, percé au centre, pour couvrir le grand entonnoir et en même temps supporter un petit entonnoir par lequel on verse le liquide éthéro-alcoolique et le précipité dans leur filtre. On peut rassembler ainsi tout le précipité platinique, dont on prend le poids en suivant la marche de III et IV.

Je suis obligé de dire que ce procédé n'est pas exempt d'incertitude. Dans plusieurs analyses de mélanges dont la composition m'était connue, j'ai obtenu des résultats exacts; mais cela n'arrive pas toujours, surtout avec l'alcool sans éther conseillé par plusieurs chimistes. Aussi Chevreul, dont la sévérité scrupuleuse est bien connue, a-t-il écrit :

« Jusqu'ici, dans les petites quantités qui étaient à ma disposition, le chlorure qui devait être, d'après le procédé, à base de sodium, comme soluble dans l'alcool, était sinon en totalité, du moins en partie, à base de potassium. C'est en cherchant après la séparation du chlorure de potassium le chlorure de sodium dans l'alcool que j'ai trouvé le chlorure de potassium (1). »

1.000 de ce précipité représente 0.1946 de potasse KO.

2° *Par l'acide perchlorique* (Serullas, Schlœsing). — On commence par transformer le salin en un mélange d'azotates, débarrassé de l'acide silicique et de l'alumine par le moyen indiqué § 569. On y verse de l'acide heptachlorique préparé en mêlant de l'heptachlorate d'ammoniaque pur avec de l'eau régale faible (1 d'acide chlorhydrique, 1 d'acide azotique et 2 d'eau). On fait évaporer au bain d'eau. Lorsqu'on arrive à la siccité, d'épaisses vapeurs blanches d'acide heptachlorique font voir l'achèvement de l'action. On laisse refroidir et on lave la petite masse saline avec 15 centimètres cubes d'alcool (à 85 cent.) à plusieurs reprises. On fait couler ces lavages sur un petit filtre. On fait dissoudre la masse dans le moins

(1) *Comptes rendus*, LXXIII, 1081.

d'eau possible et sécher cette dissolution, pour la traiter de nouveau par l'alcool. On verse encore les lavages sur le même titre, et l'on y réunit tout l'heptachlorate de potasse.

L'heptachlorate, détaché de ce filtre avec les précautions indiquées III et IV, est chauffé dans un creuset de porcelaine à 200° — 250° : la petite quantité adhérente au filtre est ramenée à l'état de heptachlorate ou de sulfate : après avoir calciné ce filtre, on y ajoute quelques gouttes d'acide heptachlorique ou d'acide sulfurique. Si l'on a transformé en heptachlorate, on ajoute ce sel à la quantité principale. Si l'on a transformé en sulfate, on calcule l'équivalent de perchlorate. 1.000 de sulfate = 1.592 perchlorate.

Le poids total de l'heptachlorate étant connu, on calcule la potasse.

1.0000 d'heptachlorate = 0.3394 de potasse KO.

Ce procédé est délicat : il exige l'absence de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique dont on doit se débarrasser par la baryte, ajoutée en petit excès dans le mélange d'azotates dès le commencement. L'excès de baryte est enlevé par l'acide carbonique (on pourrait le laisser) (1).

3° *Par l'acide tartrique.* — Cette méthode consiste à traiter la potasse par l'acide acétique, faire sécher presque complétement et ajouter de l'acide tartrique en quantité suffisante pour convertir la potasse en bitartrate. On ajoute alors de l'alcool à 60 ou 70 centièmes, on filtre, on lave avec de l'alcool à 80. Toute la potasse reste en bitartrate sur le filtre. La soude passe dans les liqueurs. On fait évaporer l'alcool, on sèche et calcine le résidu dont la base peut être mise en évidence par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de soude très-facile à reconnaître. Longs prismes efflorescents.

373. *Mesure de la soude.* — On peut faire cette mesure dans les deux opérations précédentes :

1° *Dans le cas du platine.* — On fait évaporer les liquides éthéro-alcooliques où se trouve du chlorure de sodium et l'excès de chlo-

(1) *Comptes rendus*, LXXIII, 1269.

rure de platine; on enlève le métal de ce dernier par l'acide sulfhydrique, on filtre : la liqueur renferme du chlorure de sodium et des acides. On ajoute un peu d'acide sulfurique et on fait évaporer à sec. Le chlorure est transformé en sulfate dont le poids, après calcination au rouge dans un creuset de platine, donne celui de la soude.

1.0000 de sulfate = 0.4366 NaO.

Il faut s'assurer que ce sulfate ne précipite plus le platine.

2° *Dans le cas de l'heptachlorate.* — Les solutions alcooliques contiennent de l'heptachlorate de soude et un excès d'acide. On fait évaporer; l'alcool est modifié profondément et changé en produits nombreux mais volatils; à siccité l'on ajoute un peu d'acide sulfurique et on porte au rouge, ce qui donne la soude en sulfate, comme tout à l'heure.

3° *Dans le cas du tartrate.* — On fait évaporer les liquides alcooliques où la soude se trouve en acétate et tartrate. On calcine le résidu après avoir ajouté de l'acide sulfurique, et l'on a encore le sulfate de soude. Les difficultés des mesures de la potasse et de la soude sont si grandes, que j'indiquerai encore plusieurs moyens dont il est possible de tirer des résultats utiles.

874. Un premier moyen consiste à transformer le salin en un mélange de chlorures purs et à doser le chlore du mélange à l'état de chlorure d'argent.

La transformation en chlorures purs est obtenue en faisant évaporer une pipette de 50 centimètres cubes, solution *omni usu*, avec un léger excès d'acide chlorhydrique, comme je l'ai dit (V), pour séparer l'acide silicique; reprendre par l'eau, filtrer, mêler avec un léger excès de baryte caustique (cristallisée), puis un peu de carbonate d'ammoniaque et filtrer de nouveau, ce qui ne laisse ni acide sulfurique, ni acide phosphorique, ni alumine, etc. On fait évaporer à siccité et même fondre au rouge strictement nécessaire.

On pèse avec grand soin 2 grammes de ce chlorure, on fait dissoudre dans un flacon de 300 centimètres cubes par 200 à

250 d'eau, on ajoute un petit excès d'azotate d'argent, on recueille le chlorure, on lave, sèche, fond, comme il a été dit (IV).

On a pour déduire la potasse et la soude, de ce chlorure d'argent :

1.0000 de chlorure d'argent = 0.24739 Cl.

Après avoir calculé le Cl contenu dans le poids des chlorures P ($2^{gr},000$ dans notre exemple), on a pour le potassium x et le sodium y :

$$x + y + c = \mathrm{P}$$

$$x \times \frac{\mathrm{KCl}}{\mathrm{K}} + y \times \frac{\mathrm{NaCl}}{\mathrm{Na}} = \mathrm{P}$$

d'où l'on tire aisément :

$$x = \mathrm{P} - c - y$$

$$y = \frac{c \times 1.9103 - \mathrm{P} \times 0.103}{0.6332}$$

On passe d'ailleurs du potassium à la potasse et du sodium à la soude, en prenant :

1.0000 de potassium = 1.2051 de potasse KO
1.0000 de sodium = 1.3522 de soude NaO

378. Lorsqu'on n'est pas pressé par le temps, on peut séparer la potasse de la soude par le sulfate de cuivre, on transforme le mélange en sulfates neutres, on ajoute du sulfate de cuivre pur cristallisé en proportion équivalente, comme si tout le sulfate était potassique.

Pour 1 de sulfate de potasse il faut 1.4368 de sulfate de cuivre.

On fait dissoudre le mélange de sulfates dans la plus petite quantité d'eau possible, on ajoute le sulfate de cuivre dissous dans deux fois son poids d'eau chaude, et on abandonne les deux liqueurs ainsi mêlées, dans un cristallisoir sous une cloche contenant 1 ou 2 kilogrammes de chaux vive en petits fragments (diamètre de 1 à 2 centimètres) (fig. 53, p. 399), l'eau de la dissolution est absorbée par la chaux, et tout ce qui est sulfate de potasse cristallise en sulfate

double dont les cristaux magnifiques, d'un bleu pâle, peuvent être facilement recueillis et pesés ; ce sulfate de soude ne forme pas de sel double, il reste avec l'excès de sulfate de cuivre dans la partie de liqueur qui refuse de cristalliser *hors de la cloche*, où il faut mettre le vase après la formation des premiers cristaux pour laisser la cristallisation se terminer à l'air sec. — En réunissant tous les cristaux et les faisant sécher à l'air, on peut déduire de leur poids celui de la potasse ; leur formule est :

$$\begin{matrix} KO.SO^3 \\ CuO.SO^3 \end{matrix} (HO)^6$$

1.0000 de sulfate double = 0.21267 KO.

L'eau-mère contient toute la soude : on précipite par du sulfhydrate d'ammoniaque, on filtre, et après calcination au rouge vif on a du sulfate de soude dont on calcule la base (§ 355). Les procédés qui viennent d'être décrits sont d'une exécution plus ou moins difficile ; mis en pratique avec soin, ils peuvent offrir une précision très-grande et suffisante pour tous les besoins d'une industrie éclairée. (Maumené, *Comptes rendus*, XLIX, 502.)

576. Mais ce qui est plus difficile que l'exécution des procédés, c'est l'interprétation de leurs résultats. Pendant longtemps on s'est contenté d'une interprétation sommaire ; aujourd'hui, par suite de l'extension des connaissances chimiques et de la nécessité de faire le meilleur emploi des matières premières, on demande des analyses plus complètes et, partant, plus difficiles quand il s'agit de mélanges complexes comme les potasses.

Pendant longtemps on a pu se contenter du *titre alcalimétrique* ou *pondéral* d'une potasse, on tenait seulement à sa richesse alcaline, sans distinguer entre la potasse et la soude qui en sont les bases : aujourd'hui l'on désire faire cette distinction, et l'on mesure la potasse seule KO, ou KO, CO^2, en négligeant la soude comme un objet sans valeur.

Le titre alcalimétrique d'ensemble était facile à obtenir. On prenait un poids de potasse connu, $4^{gr},700$, c'est-à-dire un *équivalent* (en décigrammes), comme si la substance commerciale était de la

potasse pure KO. On mesurait par de l'acide sulfurique titré la *quantité de substance alcaline*, potasse et soude mêlées; si la potasse pouvait être pure, elle neutraliserait $4^{gr},900$ d'acide SO^3HO. On préparait un acide contenant juste cette quantité dans 50 centimètres cubes (c'est 98 grammes dans 1000 centimètres cubes, c'est le double équivalent, 49×2). On neutralisait les 4.700 de potasse impure au moyen d'une burette graduée en demi-centimètres cubes, et dont chaque division, par conséquent, représente un centième des $4^{gr},9$ d'acide; si la potasse exigeait 42 divisions, ou 21 centimètres cubes, c'est qu'elle renfermait 42 centièmes de KO, ou de leur équivalent en soude NaO. Cette expérience est facile, et l'interprétation *convenue* ne l'est pas moins.

Aujourd'hui l'on veut davantage : on demande au chimiste de fixer exactement les quantités respectives de potasse et de soude, ou plutôt des carbonates de ces bases; le problème serait encore facile à résoudre si la matière de l'analyse était un mélange pur, ne contenant que les deux carbonates. Mais dans un salin où se trouvent en abondance des sels nombreux et divers, le problème devient presque insoluble.

Au premier abord, il semble, au contraire, assez facile de trouver une solution exacte : on peut déterminer avec beaucoup de précision l'acide carbonique des deux carbonates et l'acide sulfurique nécessaire à leur neutralisation. Soient :

c, le poids de l'acide carbonique obtenu par l'une des méthodes indiquées.
s, le poids de l'acide sulfurique obtenu par la méthode alcalimétrique.
k, le poids inconnu du carbonate de potasse.
n, le poids inconnu du carbonate de soude.

Il semble que les deux quantités connues c et s puissent suffire à déterminer les deux inconnues k et n par un système d'équations tel que

$$\text{I.}\begin{cases} k \times \frac{22}{69} + n \times \frac{22}{52} = c \\ k \times \frac{49}{69} + n \times \frac{49}{53} = s \end{cases} \qquad \text{II.}\begin{cases} \frac{k}{69} + \frac{n}{53} = \frac{c}{22} \\ \frac{k}{69} + \frac{n}{53} = \frac{s}{49} \end{cases}$$

ou d'autres analogues.

Mais il n'en est rien. Les équations de chaque système sont au fond des identités, et ne conduisent qu'à ce résultat

$$\frac{s}{49} = \frac{c}{22}$$

ce qui doit être, ce qui est toujours quand le salin n'a pas été longtemps exposé à l'air et bicarbonaté dans quelques-unes de ses parties.

577. Ce qu'il faudrait c'est une autre donnée ; par exemple, le poids total des deux carbonates purs. On aurait alors deux équations non identiques.—Le poids des carbonates étant P, on pourrait écrire :

$$\text{III.}\begin{cases} P = k + n \\ c = k \times \frac{22}{69} + n \times \frac{22}{53} \end{cases} \quad \text{ou IV.}\begin{cases} P = k + n \\ s = k \times \frac{49}{69} + n \times \frac{49}{63}, \end{cases} \text{ etc.}$$

De ce dernier système on tirerait :

$$n = P - k$$
$$k = \frac{P \times 3381 - s \times 3657}{784}$$

Mais comment obtenir le poids P ?

Le meilleur moyen consiste à neutraliser *exactement* un poids connu de salin, ou 50 centimètres cubes de solution *omni usu*, par l'acide acétique, faire évaporer jusqu'à siccité, traiter trois ou quatre fois la masse saline par l'alcool à 90° centigrades, et faire distiller les solutions alcooliques. On obtient ainsi le mélange d'acétates provenant des carbonates seuls; reste à transformer ces acétates en carbonates par calcination pour avoir le poids des carbonates primitifs.

Voici maintenant quelques détails sur la marche à suivre pour les opérations :

1° *Titrage alcalimétrique.* — On fait tomber une pipettée de 50 centimètres cubes, solution *omni usu*, dans une fiole de verre mince pouvant aller au feu : on ajoute deux ou trois gouttes de

tournesol neutre et on place la fiole sous le bec d'une burette (fig. 65, p. 482). On fait tomber de l'acide sulfurique (98 grammes = 1000 centimètres cubes) dans la fiole jusqu'à ce que le tournesol devienne violet : à ce moment on la porte sur un petit feu de gaz pour faire bouillir et chasser l'acide carbonique, ce qui ramène le tournesol au bleu pur. On revient sous la burette, on continue de faire tomber de l'acide goutte à goutte, on reporte au feu et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une goutte d'acide fasse virer nettement du bleu au rouge pelure d'oignon. — Rien n'est plus net, même en opérant de cette manière.

On peut rendre l'opération plus facile en faisant tomber dans la fiole un excès d'acide bien mesuré (40 centimètres cubes, par exemple, si 37 ou 38 suffisent) et faisant bouillir, puis mesurant l'excès d'acide avec une solution bien titrée de potasse ou de soude. L'avantage de cette manière d'opérer est d'éviter plusieurs chauffages et plusieurs retours à la burette; l'acide carbonique est chassé d'un seul coup, et la liqueur, même très-refroidie, donne le virage du rouge au bleu sans la moindre incertitude.

Le poids de l'acide est facile à calculer. Supposons que 37 c.c.,4 aient été nécessaires, il est clair que le produit $37,4 \times 0^{gr},098 = 3^{gr},6652$ représente ce poids.

Le titre alcalimétrique s'obtient aussi très-facilement.

Ce titre est défini : la quantité de base alcaline KO, ou NaO, contenue dans 100 parties de potasse analysée. Cette quantité peut être mesurée très-exactement sur moins de 5 grammes de potasse : on en prend $4^{gr},700$ pour avoir l'équivalent chimique de la potasse pure KO, ce qui revient à composer la solution *omni usu* de potasse dans le volume d'eau nécessaire pour produire 1 litre ou 1000 centimètres cubes. Une pipettée de 50 c.c. donne alors $4^{gr},700$. — Cette quantité serait neutralisée (si l'on pouvait avoir de la potasse pure) exactement par $4^{gr},900$ d'acide, c'est-à-dire par 25 c.c. d'acide (à 98 grammes dans 1000 centimètres cubes). Si elle l'est par 12,8 c.c., elle contient seulement $\frac{12,8}{25}$ ou $\frac{51,2}{100}$ de potasse KO, *ou de son équivalent en soude* NaO. Son titre est 51, 2.

Il suffit de multiplier par 4 le nombre des centimètres cubes d'acide employé.

Si l'on a composé la liqueur *omni usu* d'une autre manière, avec un poids M de potasse au lieu de 94 dans 1000 centimètres cubes, on divise le nombre des centimètres cubes d'acide par M et on le multiplie par 94 pour avoir le nombre que 94 grammes auraient donné. C'est ce dernier qui, multiplié par 4, donne le titre alcalimétrique.

2° *Mesure du poids total des carbonates.* — On prend une pipettée de 50 centimètres cubes dans une fiole de 300 c.c. environ. On y verse doucement deux ou trois gouttes de tournesol et de l'acide acétique cristallisable jusqu'à neutralisation, en faisant bouillir comme dans l'essai qui précède : puis on fait évaporer dans la fiole au bain de sable presqu'à siccité. L'instrument refroidi, on y verse 50 c.c. à peu près d'alcool à 90 cent., on agite et on verse le liquide sur un filtre pour retenir des parcelles de sulfate, de chlorure, etc.

On répète ce lavage deux ou trois fois, toujours en passant le liquide alcoolique sur le même filtre; si le résidu salin dans la fiole est compacte et ne se laisse pas pénétrer facilement par l'alcool, on le dissout en partie avec quelques centimètres cubes d'eau qu'on évapore, et on fait encore un ou deux lavages avec l'alcool. Ensuite on fait distiller les liquides alcooliques dans le vase où ils ont été réunis; et lorsqu'il ne reste plus que la solution aqueuse des acétates, on la verse dans une capsule de platine un peu grande, où on la fait sécher. On a soin de laver plusieurs fois le vase distillatoire pour ne rien perdre. Aussitôt la masse desséchée, on la couvre d'une seconde capsule de platine renversée dans la première, et on porte l'ensemble au rouge; sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, le mélange d'acétates est rapidement changé en carbonates dont on prend le poids.

578. Reste à interpréter les résultats de l'analyse pour les autres sels. Ce problème ne peut recevoir de solution que d'après une seule règle. Pour attribuer aux divers acides la potasse et la soude trou-

vées, en sus de celles des carbonates, par l'une des trois méthodes du paragraphe 354, on manque de principes bien certains.

On a cru pendant longtemps à une supériorité de force des acides et des bases. On avait dressé des tables d'affinités pour classer les acides ou les bases d'après leurs forces. — En faisant usage de ces tables, on attribue la potasse, considérée comme la base la plus forte, à l'acide sulfurique d'abord, parce qu'il serait le plus fort des acides, puis à l'acide phosphorique, etc. Toute la potasse ainsi employée, on attribue la soude au restant des acides, et si l'analyse est bien faite, le tout doit correspondre à la neutralisation réciproque des acides et des bases, ou à la saturation dont certains acides exigent l'accomplissement. Par exemple, l'acide phosphorique doit exister dans un produit qui contient un excès de carbonate, et qui a été fortement chauffé à l'état de phosphate tribasique $PhO^5 (KO)^3$. — Mais on sait aujourd'hui que ce principe est illusoire.

D'ailleurs, si l'on possédait un *critérium* infaillible pour partager la potasse et la soude entre les divers acides, il faut bien comprendre que ce partage, convenable pour la matière sèche, ne représenterait pas exactement l'état des sels dans l'application industrielle du produit à l'état liquide. L'équilibre nouveau qui s'établit dans une dissolution change notablement le mode de partage des bases et des acides. Les lois de Berthollet ne suffisent pas à déterminer cet équilibre.

La véritable loi du partage est celle que j'ai fait connaître par ma Théorie générale de l'action chimique. Dans une dissolution, les acides et les bases se groupent de manière à obéir le plus possible à la loi des poids égaux. — Je regrette de ne pouvoir développer ici, par un exemple, les conséquences de cette loi; mais je dois m'en tenir à cette indication : les personnes adonnées aux études chimiques sauront en faire usage.

En somme, il importe assez peu de connaître la *vraie* division des acides et des bases dans la potasse sèche. On peut se contenter de calculer cette division presque au hasard, comme on le fait d'après les idées de force relative des acides et des bases, ou d'attribuer à chaque acide une part de chaque alcali, proportionnelle à

leur rapport dans l'ensemble, — ou de donner, comme le font plusieurs chimistes, les acides et les bases séparément.

Dans les analyses citées plus haut, j'ai partagé le surplus des deux bases entre les acides sulfurique, phosphorique, etc., — d'après leur rapport dans l'ensemble. — On se rapproche ainsi davantage de la vérité sans commettre d'erreur véritable.

NOTES

NOTE A

FORMES CRISTALLINES DU SUCRE

Nous avons vu qu'elles dépendent d'un prisme klinorhombique de 101°,32′. Les modifications varient beaucoup avec le milieu : j'ai

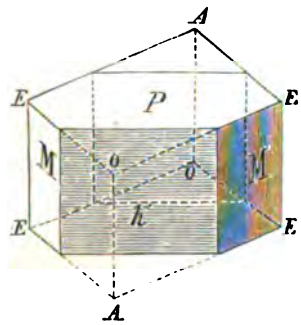

Fig. 101.

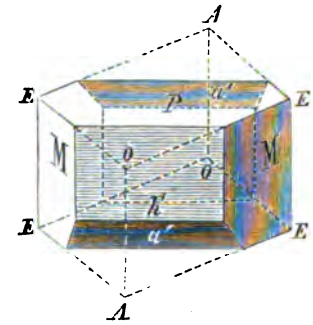

Fig. 102.

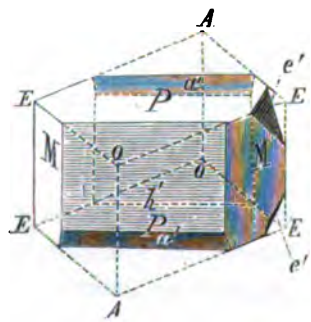

Fig. 103.

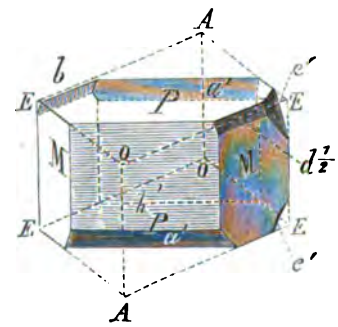

Fig. 104.

eu l'occasion d'observer PM*h*′ sans autres facettes dans de la confiture de pommes (fig. 101).

densité. Le niveau répond à un point situé entre deux chiffres; 16.29 correspondant à 6 degrés juste, et 18.07 correspondant à 7 degrés. Pour connaître le chiffre exact de la richesse correspondante à 6°.4, il suffit d'un calcul simple et qu'on peut faire dans la fabrique sans retourner au bureau; on fait la différence 18.07 — 16.29 = 1.78; on multiplie cette différence par 0.4, ce qui donne 0.712; et l'on ajoute ce produit à 16.29, ce qui donne 17.012 pour la richesse demandée. Cela veut dire que l'unité de volume ou l'hectolitre du liquide renferme 17^{kil}.012 de sucre.

Pour plus de précision, on peut recourir à la table de la page 27, où l'on trouve (en reculant la virgule d'un rang à gauche) :

à 1060.....	16.2945	différence 1.7767
1070.....	18.0712	

Cette différence multipliée par 0.4 donne.....	0.71068
Et en ajoutant ce produit à.....	16.2945
On trouve.....	17.00518

Au lieu de 17.012 donné par le calcul rapide.

SUCROMÈTRE A POIDS

L'instrument est tout semblable au précédent; mais l'échelle des richesses en volume est remplacée par l'échelle des richesses en poids.

Dans le même liquide pris pour exemple, on voit ce deuxième sucromètre indiquer, comme le premier, 6°.4 à l'échelle densimétrique, c'est-à-dire la densité 1064. Mais cette fois l'échelle des richesses, au lieu du chiffre 17.01 qui indiquait une richesse de 17^{kil}.01 en sucre pur dans l'hectolitre, ou unité de volume de la dissolution, nous offre un chiffre compris entre 15.37 correspondant à 6 degrés (densité 1060) et 17.73 correspondant à 7 degrés (densité 1070). On trouve le chiffre exact comme dans le cas précédent. On fait la différence 17.73 — 15.37 = 2.36; on la multiplie

par 0.4, ce qui donne 0.944, nombre dont on augmente 15.37. On arrive ainsi au chiffre 16.314 pour la *richesse en poids* du liquide examiné, c'est-à-dire pour le nombre de centièmes de son poids de sucre pur que contient le liquide. Il est facile de vérifier le nombre obtenu : la densité étant 1064, un hectolitre de liquide pèse 106^{kil}.4. Il contient, d'après l'estimation de la richesse en volume, 17^{kil}.01 de sucre pur. Une proportion donne :

$$1064 : 17.01 :: 100 : x,$$

et l'on trouve pour x 15.987.

Par conséquent chaque unité de poids ou 100 kilogrammes du liquide renferme 15^{kil}.987 ou 15.99 centièmes de son poids de sucre pur. Le surplus 84.01 est de l'eau dont on peut mesurer les quantités à évaporer, etc., etc.

La concordance des résultats est facile à vérifier : 100 kilogr. de dissolution contenant 15.99, 106.4 ou 1 hectolitre contient :

$$15.99 \times 1.064 = 17.012,$$

chiffre indiqué par les volumes.

Le sucromètre est gradué pour la température de + 15 degrés. Si la température est plus haute, + 20 degrés par exemple, il faut, comme pour l'alcool, refroidir la solution sucrée en la tenant quelques instants au milieu d'un seau d'eau de puits. Si la température est plus froide, au contraire, si elle est + 9 degrés je suppose, il faut la réchauffer en l'entourant d'eau tiède jusqu'à ce que le thermomètre remonte dans la solution à + 15 degrés. (On prend les précautions connues pour ne pas casser le vase de verre.)

Le sucromètre ne marque pas plus de 25 degrés, ou centièmes, parce que les eaux plus riches en sucre ne donnent pas facilement une mesure exacte ; il est préférable de les mêler avec un peu d'eau pure, en pareil cas, de manière à les ramener entre 15 et 25 centièmes. On mesure soigneusement l'eau ajoutée, ce qui permet, par un calcul très-simple, de connaître la richesse véritable. Supposons

une dissolution à 34 centièmes : si l'on mêle 2 litres de cette dissolution avec 1 litre d'eau pure, on aura 3 litres à 22.67 centièmes, c'est-à-dire d'un litre compris dans les limites où le sucromètre donne des indications faciles et certaines. Il est clair que l'indication 22°.67 est trop faible d'un tiers; on trouve donc la richesse véritable en multipliant cette indication qui en est les deux tiers par la fraction $\frac{3}{2}$, ce qui donne :

$$22.67 \times \frac{3}{2} = 34.005,$$

nombre un peu plus fort que la richesse vraie, mais seulement de $\frac{5}{34000}$, quantité tout à fait négligeable.

Les liqueurs où le sucre est mêlé de matières étrangères ne donnent pas de résultats aussi précis; toutefois les sirops de fabrique ou de raffinerie ne contiennent pas, en général, assez de ces matières pour causer une erreur bien sensible. Leur proportion relative à celle du sucre normal varie assez peu pour laisser les comparaisons à peu près exactes, et c'est là surtout ce qu'on a besoin de bien connaître. Le sucre inverti se comporte, sous le rapport de la densité, presque exactement comme le sucre. Les sels ont des densités plus fortes, mais dans les cas peu nombreux où ils peuvent causer des erreurs notables, on peut aisément tenir compte de leur présence.

NOTE C

SUR LES FERMENTS SOLUBLES

Nous avons dit un mot de ces corps dans le § 262; considérés d'après la définition ordinaire, ils ne remplissent aucune des conditions caractéristiques des ferments : solidité, dimensions très-petites, activité presque inversement proportionnelle à ces petites dimensions, et ne pouvant être comparée aux actions chimiques, ordinaires, à cause de la disproportion énorme du nombre d'équivalents mis en fermentation par l'équivalent de ferment, etc.

Comment ces corps produisent-ils des fermentations, c'est-à-dire des décompositions *rapides* de certains composés en présence desquels on les place ? Évidemment ce n'est pas par les influences d'un troisième corps, d'un *ferment* conforme à la définition dont nous venons de rappeler les termes. Pour plusieurs chimistes, ce sont des corps capables de prendre à une époque déterminée l'état organisé. Fremy les nomme *hémi-organisés*.

Mais il faut bien entendre que cette considération est une hypothèse tout à fait insoutenable dans le cas des sels minéraux ou organiques dissous dans l'eau pure. Lorsqu'un sel minéral se décompose dans l'eau, personne ne peut admettre un ferment, une organisation, même partielle.

Il est bien évident, et je tiens à le faire ressortir dans cette note, que les fermentations, dans toutes ces circonstances, tiennent uniquement à l'application de la Loi de mélange, comme je l'ai expliqué § 253 et suivants; les exemples que j'ai cités ne laissent vraiment aucun doute; l'expression de *fermentations sans ferments* par laquelle je représente ces faits, chaque jour plus nombreux, me paraît ne prêter à aucune équivoque et reproduire fidèlement la véritable interprétation des expériences.

NOTE D

ACTION DES SUCRES SUR LES SELS AMMONIACAUX

Les sels ammoniacaux présentent avec le sucre une action très-marquée ; il suffit de 80 degrés pour le phosphate, d'après P. Thenard (1). Il se forme un produit brun, non analysé, dont l'auteur soupçonne la présence dans les mélasses.

Le glucose est dans le même cas que le sucre.

L'ammoniaque agit sur le sucre à + 140 degrés au moins, d'après P. Thenard. Il se dégage de l'eau, et il se forme des produits bruns, azotés, de la famille *fumique*. En même temps se produit du carbonate d'ammoniaque. A l'ouverture des tubes, on ne trouve pas de gaz. L'auteur a obtenu pour deux des produits bruns :

Carbone	65.66	54.26
Hydrogène	6.05	5.34
Oxygène	18.93	21.62
Azote	19.36	18.78

Ce qui répond sensiblement aux formules :

$$C^{25}H^{18}O^{3}Az^{4} \qquad C^{27}H^{10}O^{8}Az^{4}$$

P. Thenard, lui-même, ne s'arrête pas à ces formules, qui paraîtraient aventurées. Le nombre de ces dérivés est considérable : « on » en peut pour ainsi dire indéfiniment créer. »

Le glucose est plus facilement attaquable : 100 degrés sont au delà du nécessaire. Le produit formé donne à l'analyse :

Carbone	52.28
Hydrogène	6.38
Oxygène	31.40
Azote	9.94

Ou à peu près $C^{26}H^{4}Az^{2}O^{12}$.

Ces produits sont très-analogues à ceux qu'on rencontre dans le fumier où l'auteur a découvert l'acide fumique. Nous dirons brièvement les propriétés de cet acide à cause de sa grande utilité comme base des engrais.

(1) *Comptes rendus*, LIII, 1019.

On l'extrait du fumier où il est uni avec des bases alcalines, en ajoutant au liquide écoulé des fosses une certaine quantité d'acide chlorhydrique, jusqu'à léger excès. L'acide fumique abandonne l'ammoniaque à laquelle il est presque uniquement combiné, et se sépare en flocons bruns comme l'acide ulmique (§ 44); en tombant au fond du vase, ces flocons forment un dépôt gélatineux coagulable par l'ébullition en un volume beaucoup moindre. Il est bon de le redissoudre et le précipiter un certain nombre de fois en évitant l'air. L'acide desséché ressemble à « du beau charbon de terre » amorphe, à cassure brillante. Il en a la densité et la dureté. Il brûle avec les mêmes apparences, flamme longue, très-éclairante; résidu comparable au coke.

L'acide fumique est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et l'éther. Les sels de potasse, soude, ammoniaque, sont très-solubles dans l'eau; tous les autres sont insolubles. A l'analyse l'acide fournit :

		$C^{20}H^{16}AzO^{11}$.
C	60.5	60.61
H	5.1	5.05
Az	5.5	4.71
O et un peu de S	28.9	29.63
	100.0	100.00

Cette analyse n'est qu'une approximation; les sels donnent des résultats très-variables.

Parmi ces propriétés, celles qui expliquent le rôle du fumier sont :

1° Il absorbe l'oxygène avec activité quand il est uni à l'ammoniaque et aux bases. Il devient ainsi acide *perfumique*, moins coloré;

2° Le fumate d'ammoniaque dissout les phosphates, même celui d'alumine, qui résiste à l'action des alcalis.

P. Thenard a trouvé l'acide fumique et le perfumique dans un certain nombre de bonnes terres (1).

(1) *Comptes rendus*, XLIV, 819, 980; XLVIII, 385; XLIX, 289; LII, 444.

NOTE E

SUR LA MESURE DU SUCRE PAR FERMENTATION

Au lieu du chauffage par le bain-marie (§ 398), la fermentation peut être produite simplement dans une étuve ABCDNOPR, dont le plafond est composé d'une plaque de tôle contenant du plâtre ou des demi-briques; et la sole NOPR est construite comme un fourneau de cuisine à $0^m,90$ au-dessus du plancher du labora-

Fig. 105.

toire. L'étuve, fermée en arrière par un mur auquel on l'adosse, l'est, en avant, par une porte de tôle à deux battants qui se joignent en FH. Un bec de gaz allumé au-dessous du trou G permet d'entretenir la température de + 25 à + 30 degrés dans cette étuve pendant plusieurs jours si la pression ne varie pas; ce qu'on obtient par un régulateur (1).

On place dans cette étuve une ou plusieurs bouteilles contenant

(1) Il en existe plusieurs, peu coûteux, et d'un effet précis.

le liquide sucré dans lequel on veut doser le sucre. On ajoute au liquide 2 ou 3 grammes de bonne levûre en pâte fraîche, on ferme avec un bon bouchon et des ficelles, puis on ajoute un aphromètre. On met les bouteilles en place, on allume le gaz et on dispose le régulateur de manière à garder la température de + 25 à 30 degrés. En deux ou trois jours (nuits comprises) la fermentation est accomplie. On dévisse le manomètre, on le remplace par un tube courbé relié à l'appareil du § 544 et, avec précaution, on ouvre le robinet de l'aphromètre. Le gaz se dégage lentement. Son absorption est complète. On mesure son poids et on en déduit celui du sucre. 22 d'acide carbonique représentent 40.8 de sucre normal, $C^{12}H^{11}O^{11}$. 1 gramme d'acide représente 1.856 de sucre.

NOTE F

INFLUENCE DE LA CHALEUR SUR LA DENSITÉ DES SOLUTIONS AQUEUSES DE SUCRE

Il est utile de connaître les variations de densité des solutions aqueuses de sucre avec la température. G. Flourens vient de donner le tableau suivant :

Températures.	Sucre pour 100.	Degrés densimétriques (1) à la température observée.	Degrés densimétriques (1) à la température de — 15°.
0	64.7	32°.35	31°.5
5	65	32.43	31.9
10	65.5	32.55	32.25
15	66	32.60	32.6
20	66.5	32.75	32.9
25	67.2	33.	33.55
30	68	33.25	34.05
35	68.8	33.50	34.6
40	69.75	33.75	35.1
45	70.8	34.10	35.9
50	71.8	34.60	36.6
55	72.8	35.10	37.4
60	74	35.60	38.2
65	75	36.15	39.1
70	76.1	36.50	39.8
75	77.2	37	40.6
80	78.35	37.4	41.3
85	79.5	37.9	42.2
90	80.6	38.2	42.9
95	81.6	38.5	43.4
100	82.5	35.75	44

(1) Ce sont les degrés du densimètre de la régie. 32°35 expriment la densité 1323.5, l'eau ayant une densité 1000 (§ 122, p. 114, en note).

Le même auteur a donné les températures d'ébullition des solutions saturées.

Températures d'ébullition.	Degrés densimétriques à l'ébullition.	Degrés densimétriques à — 15°.
104°.5	28°.72	33°.5
105	29.9	34.8
105.5	31.06	36.13
106	32	37.2
106.5	32.6	37.8
107	33.25	38.55
107.5	33.85	39.25
108	34.5	39.85
108.5	35.1	40.8
109	35.62	41.2
109.5	36.07	41.8
110	36.4	42.15
110.55	36.7	42.45
111	37	42.9
111.5	37.4	43.35
112	37.7	43.8
112.5	38.1	44.15
113	38.35	45
114	38.75	
115	39.15	
116	39.55	
117	40	
118	40.3	
119	40.6	
120	40.85	
125	42.15	
130	43.15	(1)

(1) *Comptes rendus*, LXXXIII, 150.

NOTE G

RAFFINOSE

Loiseau vient de trouver, dans les mélasses de raffinerie, une substance nouvelle très-voisine du sucre normal ; il lui donne le nom de *raffinose* (1). Ce sucre est remarquable par l'absence de toute saveur ; on peut l'obtenir en cristaux plus ou moins gros ; les plus fins sont blancs (Descloizeaux s'occupe de leur étude). L'eau en dissout environ le 1/7 de son poids à + 20 degrés ; à 80 degrés elle le dissout en toutes proportions ; il est facile de le comprendre en ajoutant que, sèche, la raffinose fond à cette température dans un tube scellé ; l'alcool à 90 centièmes n'en dissout pas 1 gramme par litre à + 20 degrés. Elle perd 15.1 d'eau pour 100, lorsqu'on la porte lentement à + 100 degrés ; elle reprend cette eau dans l'air froid, au moins la plus grande partie.

Le pouvoir rotatoire est caractéristique, celui du sucre étant 100, celui de la raffinose est 159.

La composition de la raffinose est celle du glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$ ou $(C^6H^7O^7)^x$. On a trouvé :

			$C^{12}H^{14}O^{14}$
C.....	36.30	36.4	35.65
H.....	7.07	00.0	7.78
O.....	56.63	00.0	56.57
			100.00

La perte de 15.1 d'eau conduit à la formule $C^{18}H^{16}O^{16}.(HO)^5$. Calcul 15.15.

(1) Ce nom est regrettable : on a donné la terminaison *ose* aux sucres différant du sucre normal par la propriété de fermenter immédiatement en nature ; le *glucose*, le *chylariose*, le *mycose*, etc. Par une confusion fâcheuse, plusieurs chimistes nomment le sucre normal *saccharose ;* mais il serait bien simple de lui conserver le nom ordinaire de *sucre* ou de donner au nom latin une terminaison autre que *ose :* on pourrait faire usage de la terminaison *ise* et dire saccharise, etc. On garderait ainsi très-simplement la distinction des sucres et des glucoses.

L'auteur voit en cela un motif de rapprochement entre le sucre et la raffinose anhydre.

Sucre..... $C^{12}H^{11}O^{11} \times 3 = C^{36}H^{33}O^{33}$
Raffinose..... $C^{18}H^{16}O^{16} \times 2 = C^{36}H^{32}O^{32}$

C'est là un simple jeu de formules. L'auteur annonce d'autres points de rapprochement et les fera connaître bientôt.

NOTE H

SUR LA CONSTITUTION DES SUCRES

Je n'ai pas cru devoir insister sur cet important objet dans le cours de l'ouvrage, pour deux raisons : d'abord à cause de la grande difficulté du sujet, ensuite parce que les conclusions à tirer des vues les plus admissibles ne peuvent avoir jusqu'à présent une valeur sérieuse dans les applications.

Mais j'espère intéresser les lecteurs chimistes en leur présentant ici quelques remarques d'une utilité théorique non contestable. Il a été dit un mot de ce sujet dans le § 12. Amené par diverses raisons à ne plus admettre le rôle d'un acide pour l'eau, surtout dans le sucre où le carbone, supposé uni à cette eau, devrait jouer le rôle d'une base, j'ai émis l'opinion, que le rôle de corps simple pourrait bien mieux s'accorder avec la raison et j'ai proposé le nom d'*aquure* de carbone au lieu de celui d'*hydrate*. Cette opinion a été l'objet d'une critique (fort bienveillante) de la part d'un savant chimiste américain, H. Wurtz ; conduit de son côté, par des vues théoriques remarquables, à envisager l'eau comme jouant le rôle d'un corps simple, à la manière du cyanogène, H. Wurtz fait observer que dans les sucres le volume de l'eau doit être calculé, non pas à l'état liquide, mais à l'état solide, et celui du carbone, non à l'état de diamant où le volume est au-dessous de la moitié de celui du carbone dans le sucre, mais à ce dernier état. Jusqu'à présent l'auteur n'a pas encore publié les détails de ses vues sur les sucres ; il est donc nécessaire d'attendre le calcul spécial auquel il a été conduit (1). Je me borne à faire observer que probablement ce calcul s'applique à l'une des hypothèses dont je vais parler.

Les sucres ne sont pas des *aquures* de carbone : leurs molécules ont bien certainement une composition plus complexe, et la connaissance exacte de cette composition aurait une utilité réelle dont on

(1) *Geometrical chemistry*, by H. Wurtz, from American chemist, March 1876, Introduction, p. 14.

ne peut être trop préoccupé. J'esquisserai rapidement ce qui me paraît probable dans l'état actuel de la science et de nature à expliquer les actions chimiques principales.

Ce qui me semble de la plus complète évidence, c'est l'erreur et l'inutilité absolues des idées de l'école moderne. Un article récent du *Dictionnaire* de Wurtz contient le résumé de ces idées et permet d'en juger l'incurable aberration. D'abord l'école a le grand tort d'attribuer à la molécule $C^{12}H^{11}O^{11}$, par exemple (ou $C^{24}H^{22}O^{22}$), un caractère de stabilité trop exclusif. Presque tous les composés du sucre avec les bases peuvent réduire cette molécule à $C^{24}H^{16}O^{16}$, dans le composé plombique notamment, où le sucre serait non-seulement conservé, mais rendu plus stable, puisque après avoir été exposé à une température de 170 degrés, il pourrait être retrouvé intact (§ 77). Il ne faudrait donc pas, dans les idées mêmes de l'école, raisonner sur $C^{24}H^{22}O^{22}$, mais sur $C^{24}H^{16}O^{16}$, et pas un mot de cette considération ne semble frapper les disciples ni les maîtres au degré nécessaire. Si la molécule du sucre anhydre est $C^{24}H^{16}O^{16}$, comment doit-on concevoir le composé de sucre et chlorure de sodium? Mes expériences, confirmées d'une manière éclatante par celles de H. Gill, et non contestées depuis (par des chimistes sérieux), ont prouvé que la composition est :

$$C^{24}H^{26}O^{26}.NaCl$$

ou plus logiquement :

$$C^{24}H^{22}O^{22}.H^{4}O^{4}.NaCl$$

est la première formule qui convient, ou la seconde, ou même la suivante :

$$C^{24}H^{16}O^{16}.H^{10}O^{10}.NaCl\ ?$$

dont la liaison avec l'analyse du composé plombique est évidemment nécessaire.

Ou faut-il voir dans ce composé si bien défini, si magnifiquement cristallisé, le fait d'une union accidentelle? Cela n'est pas soutenable. Il faut donc s'en tenir à la troisième formule d'après laquelle

le sucre ordinaire se serait hydraté deux fois : d'abord $C^{24}H^{16}O^{16}$ a pris H^6O^6 pour constituer le sucre normal; puis, sous l'influence du chlorure de sodium, une deuxième hydratation de H^4O^4 a eu lieu. La première molécule, celle dont la stabilité paraît très-grande, est formée de :

C^{24}, dont le poids est..... 144
et $H^{16}O^{16}$, dont le poids est..... 144

ce qui est prévu par la Loi des poids égaux et semblerait appuyer l'idée d'une union directe entre le carbone et l'eau, si l'application de la même Loi ne pouvait convenir à un autre partage :

$C^{18}H^4O^4$ (= 144) et $C^6H^{12}O^{12}$ (= 144)
$C^{15}H^6O^6$ (= 144) et $C^9H^{10}O^{10}$ (= 144)
$C^{12}H^8O^8$ (= 144) et $C^{12}H^8O^8$ (= 144)

Mais ce qui me paraît devoir attirer le plus fortement l'attention, c'est, je le répète, l'inexactitude et l'inutilité de la pensée d'une stabilité trop grande dans la molécule, et d'une régularité d'allure en présence de tous les corps. C'est le contraire qui est vrai.

$C^{24}H^{16}O^{16}$ paraît être la molécule du sucre anhydre, puisqu'elle reproduit le sucre normal lorsqu'on sépare l'oxyde de plomb *dans l'eau;* $C^{24}H^{22}O^{22}$ est un hydrate.

Ces deux molécules sont très-distantes l'une de l'autre, malgré les raisons qui les tiennent unies; chacune d'elles a sa fonction chimique propre et, pour chacune, cette fonction n'est pas dominée, comme on le croit, par la nature chimique. Dans chaque action la nature du corps mis en présence a autant d'influence, sinon plus, que celle du sucre lui-même et, par conséquent, cette action est déterminée par un ensemble de causes où la structure chimique de la molécule saccharine n'est pas la maîtresse du terrain. Le rapport des densités met en PRÉSENCE un ou plusieurs équivalents de sucre avec un ou plusieurs équivalents du corps soumis à l'action. Il est donc certain et absolument inévitable de voir la molécule de sucre éprouver des modifications où la structure ne disparaît pas de la même manière. Il y a peu d'intérêt à connaître cette structure puis-

qu'elle n'est pas un élément invariable des diverses actions chimiques et puisque, d'ailleurs, on doit appliquer à la synthèse de la molécule sucrée les mêmes considérations qu'à son analyse. La structure du sucre ne doit pas être toujours la même, ce qui est démontré pour un grand nombre de molécules organiques, et même de substances minérales. L'acide tétrabélique (tartrique) est droit ou gauche, ainsi que beaucoup de corps organiques. Le quartz est droit ou gauche, parmi d'autres substances minérales. A la vérité jusqu'ici le sucre n'a pas offert ces différences, ni celles qui distinguent beaucoup de matières organiques ; mais l'existence du sucre neutre est déjà l'indice d'une structure spéciale, et quand ce sucre aura été plus étudié, très-probablement, il fournira du sucre gauche et permettra de réunir le sucre aux autres corps très-nombreux qui ont au moins deux structures.

Qu'on juge ainsi de la valeur des idées actuellement très-répandues sur la structure des sucres! A. Wurtz, le chimiste français dont l'esprit distingué nous a valu la connaissance de tant de faits importants, ne recule pas, pour interpréter ces faits, devant des hypothèses inadmissibles. Par exemple, il représente le glucose (avec Colley) par le tableau suivant :

C^2H^2	O^2H	
C^2H	O^2H	
C^2H	O^2H	
C^2H	O^2H	
C^2H	O^2H	
C^2H	O^2	
$C^{12}H^7$	$O^{12}H^5$	ou $C^{12}H^{12}O^{12}$

Que d'erreurs dans une pareille hypothèse et que d'erreurs inutiles!

D'abord la molécule composée de tels éléments réunis *sur un même plan* ne pourrait presque jamais être construite avec les mêmes éléments dans un *espace à trois dimensions* où elle doit pourtant avoir son existence réelle, comme Gaudin l'a montré dans les figures de la page 106 ; première difficulté qui n'arrête pourtant pas le plus grand nombre des chimistes.

D'un autre côté, nous trouvons une hypothèse bien grave : nous devons admettre 5 groupes HO^2 dont rien n'autorise la supposition. En effet, d'après A. Wurtz lui même, un autre chimiste, Hlasiwetz, dirigé par les mêmes idées, représente le glucose comme il suit :

$$\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H\ O^2H \\ C^2O^2\ O^2H \\ C^2O^2\ O^2H \\ C^2H\ O^2H \\ C^2H^3 \end{array}$$

Cette figure est plus symétrique : elle pourrait peut-être occuper un *volume régulier*. Ne nous y arrêtons pas, mais le double groupe C^2O^2, O^2H, indiqué par l'auteur, devrait, d'après Wurtz, rendre le glucose *fortement acide*, *ce qui est contraire aux faits*.

Et en effet l'existence de ce groupe n'est démontrée par rien, pas plus que celle du groupe O^2H dans le tableau hypothétique de Colley ; et le glucose n'est pas acide.

Mais cette existence fût-elle démontrée, le glucose fût-il acide, cela ne suffirait pas pour indiquer *a priori* la vraie fonction du glucose dans des conditions différentes de celles où sa formation a eu lieu ; mis en présence d'un acide, il se comportera très-différemment de sa manière d'agir avec une base ; d'ailleurs chaque acide produira un effet spécial et cet effet pourra différer beaucoup d'un acide à un autre. Il en sera de même pour les bases. Un corps oxydant ne produira pas la même action qu'un autre corps oxydant, etc. Ce qui domine dans les actions chimiques, c'est surtout la densité qui met en présence des nombres d'équivalents très-divers et ne permet aucune déduction générale de la structure hypothétique des sucres.

Aussi n'assiste-t-on pas sans une constante et pénible impression aux exposés, faits par les élèves de l'école actuelle, des travaux entrepris sous la direction des vues théoriques de cette école : « La théorie indiquait tel résultat : j'ai obtenu tout autre chose... ». Tel est le refrain, peut-on dire, de tous ceux qui s'abandonnent à

des hypothèses décorées du nom de Théories sans mériter aucunement ce titre.

La manière la plus sûre d'envisager la constitution du sucre, et de tous les corps en général, c'est bien assurément de s'en tenir au volume atomique et à l'équivalent, sans aucune hypothèse, et de calculer la fonction du sucre, dans chaque action chimique, conformément aux deux Lois de ma Théorie générale. Il y a là une base solide, un moyen certain de *prévoir* et de *calculer les actions véritables*, dont aucune autre idée théorique n'a pu jusqu'à présent approcher, même de très-loin. On a vu de très-nombreux et de très-importants exemples dans le cours de ce volume; mes lecteurs ne peuvent conserver à ce sujet le plus léger doute.

NOTE I

DE QUELQUES COMPOSÉS DU SUCRE OMIS DANS LE PRÉSENT VOLUME

Sucrate de borate de soude. — Un mélange de sucre et de borax paraît donner le composé :

$$(C^{24}H^{22}O^{22})^3(NaO.B^2O^3)^2(HO)^{10}$$

L'évaporation d'une solution faite avec un petit excès de borax donne, au commencement, des cristaux de ce sel et laisse une dissolution dont l'alcool précipite une masse visqueuse de la formule que je viens d'indiquer (1).

Sucre et bioxyde de diaène (acétyle) (2). — On obtient plusieurs composés en chauffant :

Sucre	2
Acide acétique anhydre	1
Acide acétique cristallisable	6 à 8

On précipite la dissolution par l'éther.

La véritable action est :

M

$$n = \frac{171}{51} = 3.35 \quad \text{soit } \frac{10}{3}$$

$$10\,C^4H^3O^3 + 3\,C^{12}H^{11}O^{11} = 2\,C^{12}H^8O^{11}(C^4H^3O^2)^3 + 6\,HO$$
$$C^{12}H^7O^{11}(C^4H^3O^2)^4 + 4\,HO$$

On doit donc obtenir du sucre triacétylé ou tétracétylé.

Un excès de sucre (les auteurs en employaient un) peut donner $(C^{12}H^{11}O^{11})^2C^{12}H^8O^{11}(C^4H^3O^2)^3$, simulant du sucre monacétylé. Celui que les auteurs ont obtenu serait $C^{24}H^{21}(C^4H^3O^2)O^{22}$; il contiendrait moitié moins d'acétyle. Il est probable que la grande quantité d'acide cristallisable employée a jeté un trouble profond dans ces expériences.

(1) Sturenberg, *Archiv der Chemie und Pharmacie*, XVIII, 27.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, XII, 204.

La solution acétique et éthérée, évaporée au bain-marie, a donné un produit amorphe contenant 36.37 acétyle :

Le sucre tétracétylé ne contient que.....	33.7
Le sucre pentacétylé en contient.....	39.1

Les auteurs ont employé du sucre et un excès d'acide anhydre sans acide cristallisable; ils croient avoir obtenu :

$$C^{24}H^{15}(C^4H^3O^2)^7O^{22}$$

Notre formule donnerait exactement ce résultat en admettant une perte de la moitié du produit triacétylé. L'accident n'est pas impossible, surtout en considérant que la masse est traitée par l'eau avant de soumettre le produit à l'analyse.

On obtiendrait même :

$$C^{23}H^{14}(C^4H^3O^2)^8O^{22}$$

J'avoue ne voir là qu'une confirmation de l'accident. Ce dernier produit est un mélange.

NOTE J

SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DU SUCRE

Les déterminations de ce pouvoir sont rapportées les unes à la teinte de passage, d'après Biot, les autres au jaune du spectre, ou à la raie D, comme on le fait nécessairement avec la lumière monochromatique. Ces déterminations peuvent offrir une différence notable et il y avait intérêt à la bien connaître, pour éviter au commerce un nouveau trouble dans les transactions. On se plaint des discordances fréquentes dans les analyses. Ces discordances devenaient plus nombreuses depuis l'emploi des saccharimètres à pénombres dont les résultats ne pouvaient s'accorder avec ceux du saccharimètre à couleurs. On croyait pourtant les différences peu sensibles; mais Calderon vient de montrer leur véritable étendue, et elle n'est pas négligeable. En effet :

Le pouvoir pour la teinte de passage est.....	$\alpha j = 73°12'$
Le pouvoir pour le jaune (raie D) est.....	$\alpha_D = 67°\ 9'$
Différence.....	$6°\ 3'$

D'après ces nombres, les poids de sucre à employer dans les essais saccharimétriques, par la lumière polarisée, doivent être :

Dans le premier cas.....	$15^{gr}.984$
Dans le deuxième cas.....	$16^{gr}.183$ (1)

Ce dernier nombre diffère peu de celui que nous avons employé d'après les considérations exprimées § 332; nous l'emploierons à l'avenir.

Ces expériences ont été faites avec un candi blanc, ne réduisant

(1)
$$21°.44' \times \frac{73°.12'}{67°.9'} = 23°.24'$$
$$23°.24' \times \frac{100}{73°.12' \times 0.20} = 15.984$$
$$21°.24' \times \frac{100}{67°.9' \times 0.20} = 16.183$$

E. M.

pas trace de la liqueur de tartrate de cuivre alcalin et donnant à l'analyse :

Eau	0.130
Cendres	0.015
Sucre	99.855
	100.000 (1)

(1) *Comptes rendus*, LXXXIII, 393.

NOTE K

LE POLARIMÈTRE HOFMANN, A FRANGES

Henry Souclier, dans une brochure récente, décrit cet appareil comme il suit : Pourquoi Polarimètre? c'est que l'appareil sert non-seulement à l'analyse des sucres, mais encore à la constatation dans les liqueurs de toutes substances qui dévient le plan de polarisation, quinine, etc. Il sert également à déterminer les angles de polarisation des substances solides à l'état transparent, taillées en plaques à faces parallèles et maintenues à l'aide d'un peu de cire *dans la chambre noire de l'appareil.*

En voici, du reste, la description :

L'instrument se compose d'un corps A (fig.106) formant chambre noire, s'ouvrant et se fermant à volonté au moyen d'un recouvrement à charnières, et dans lequel on place les tubes remplis des matières dont on veut connaître la richesse en sucres de canne ou de diabète, si l'on emploie l'instrument comme saccharimètre ou diabétomètre.

A l'une des extrémités de la chambre noire, et du côté que l'on dirige vers la lumière, est un autre tube B plus petit, renfermant le polarisateur, construction spéciale de M. Hofmann; l'extrémité libre C de ce tube est munie d'une lentille collectrice de lumière.

A l'autre extrémité, et du côté de l'observateur, un autre tube D renfermant le polariscope.

Tout à l'extrémité E, l'œilleton contre lequel l'observateur applique l'œil; l'analyseur; l'oculaire, suivi d'un réticule formé de deux fils en croix de Saint-André, que chaque opérateur doit d'abord s'attacher à mettre au point, au moyen d'une petite crémaillère spéciale; puis la lentille objective achromatique qui forme lunette avec la lentille oculaire; enfin, la double lame de spath donnant les franges colorées de Savart.

Une crémaillère G à longue tige, placée du côté du système oculaire, permet à l'observateur de faire tourner un limbe placé à

l'autre extrémité de l'appareil ; ce limbe est divisé en demi-degrés ; un vernier indique les 1/30 de demi-degré ou la minute d'arc.

Les dimensions du limbe sont telles, que sa lecture peut facilement être faite à la vue simple ; une loupe est, du reste, jointe à chaque instrument.

Le limbe porte une deuxième graduation gravée sur son autre tranche ; cette graduation, dont le zéro correspond à celui de la division en degrés, indique la quantité de grammes de sucre con-

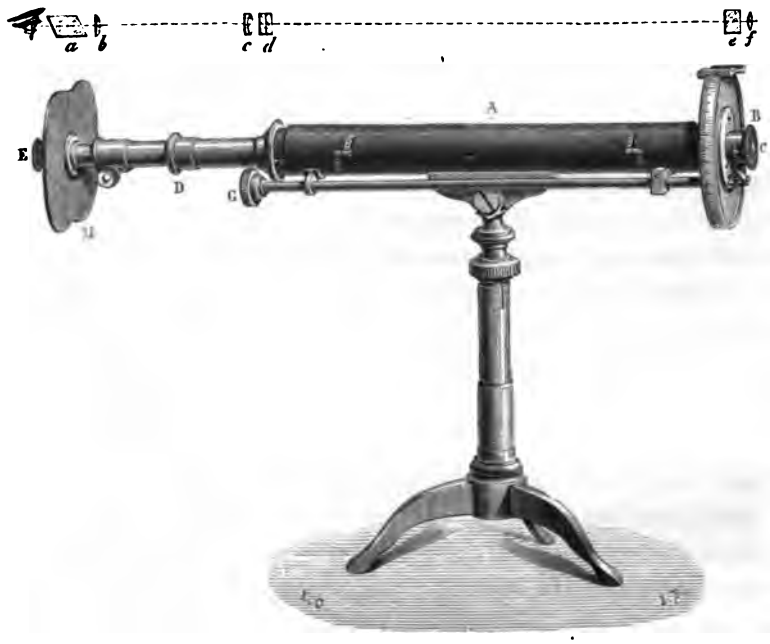

FIG. 106. — A, chambre noire ; B, tube contenant le polariseur ; C, lentille collectrice de lumière ; D, tube du polariscope ; E, œilleton ; G, crémaillère, faisant mouvoir le limbe ; M, abat-jour ; *a*, prisme de Nicol ; *b*, lentille oculaire ; *c*, lentille objectif ; *d*, producteur des franges ; *e*, polariseur ; *f*, lentille collectrice de lumière.

tenue dans 1 litre de liquide, à droite du zéro pour le sucre cristallisable, à gauche pour le sucre incristallisable. Un deuxième vernier permet de mesurer les 1/10 de gramme.

Or, comme le phénomène des franges reparaît quatre fois, si l'on

fait faire un tour entier au limbe, l'appareil jouit du double avantage d'indiquer les teneurs en sucre par une seule opération et de répéter les observations pour les recherches qui demandent une grande exactitude.

Dans la partie : *Procédés opératoires*, l'auteur rappelle les procédés les plus simples usités en saccharimétrie pour les diverses déterminations qu'il peut être utile de faire, sucre, eau, sels, glucose.

Un chapitre spécial traite des rendements probables, d'après l'analyse des matières ; un autre donne les méthodes les plus employées pour reconnaître la cause des manquants sur ces rendements probables.

(Des tables, résultats d'analyses d'urines à l'état sain et à l'état pathologique ont été accolées dans le chapitre relatif au sucre de diabète. Les teneurs différentes en eau, sels et matières organiques ont été ainsi rendues plus sensibles, et l'auteur appelle l'attention sur l'utilité d'une analyse complète des urines diabétiques, analyse opérée par des moyens simples, presque sans matériel). Quelques notes complémentaires traitent de la distillation, du dosage du chlore et de l'osmogène de M. Dubrunfaut. Viennent enfin les tables qui donnent la valeur en sucre pour 1 litre de liquide d'après l'angle trouvé avec l'approximation de la minute d'arc.

Mais à part les quelques chiffres indispensables, l'auteur s'est abstenu de formules ; il a expliqué tout ce qui se fait tous les jours, comme il l'a fait lui-même ; il a plutôt voulu ramener à la pratique des expériences saccharimétriques les quelques rares personnes qui s'obstinent encore à ne pas s'en servir, dégoûtées peut-être par des essais infructueux dans lesquels elles avaient été insuffisamment guidées.

NOTE L

CALCUL DU RENDEMENT DES SUCRES EN ALCOOL

Le *glucose* pur $C^{12}H^{12}O^{12}$ fermente d'après la formule :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{4\,CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{2\,C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

Et l'on admet, d'après les expériences de Lavoisier, Thénard, etc., une perte de 4 à 6 centièmes; perte relative à l'alcooi, cette partie du glucose donnant de la *trihydrobéfine* (ou glycérine), de l'acide *tétrabéhique* (succinique), etc.

Admettons 5 pour 100 (moyenne des 4 et 6); d'après cette évaluation 180 kilogrammes de glucose donnent $87^{kil},4$ au lieu de 92.

100 kilogrammes de glucose donnent 48,556.

On peut calculer le tableau suivant, en se rappelant que la densité de l'alcool est à + 15°, 0.7947, d'après Gay-Lussac.

GLUCOSE.	ALCOOL.	
kilogr.	gr.	litres.
1 donne....	485.56	0.611
2 —	971.12	1.222
3 —	1456.68	1.833
4 —	1942.24	2.444
5 —	2427.80	3.055
6 —	2913.36	3.666
7 —	3398.92	4.277
8 —	3884.48	4.888
9 —	4370.04	5.499

Ces nombres suffisent pour résoudre toutes les questions relatives aux produits de la fermentation en poids ou en volume. Citons un seul exemple :

Combien 2246 kilogrammes de glucose PUR peuvent-ils produire

de kilogrammes ou de litres d'alcool à + 15°? On peut écrire de suite :

2913.36	3666
19422.4	2444
97112	1222
97112	1222
1090567.76	1372206

La solution est donc :

En poids.....	1090567 gr. 76	ou	1090 kilogr. 56776
En volume.....	1372 lit. 306	ou	13 hectol. 72306

Tout glucose commercial, analysé pour le glucose réel, donnera des produits faciles à calculer au moyen de ce tableau.

Il faut ajouter que 100 de glucose correspondent à 95 de sucre ordinaire ou sucre normal. Il suffit de 95 kilogrammes de ce sucre pour donner autant d'alcool que 100 de glucose. — On peut donc bien aisément faire les calculs pour le sucre.

TABLE DES MATIÈRES

DU PREMIER VOLUME

CHAPITRE PREMIER

SUCRES EN GÉNÉRAL

Numéros des paragraphes.		Pages.
1.	— Sucre normal; caractères; sucres en général	1
2.	— Existence dans les végétaux	2
5.	— Historique de la fabrication du sucre	4
6.	— Découverte du sucre dans la betterave, par Olivier de Serres	5

CHAPITRE II

SUCRE NORMAL

10.	— Forme cristalline	14
11.	— Densité	15
12.	— Condensation des éléments du sucre	16
13.	— Dilatation du sucre par la chaleur; chaleur spécifique	17
14.	— Action chimique de la chaleur; caramel	17
16.	— Action de l'électricité	20
17.	— Action de la lumière	20
18.	— Action de l'oxygène	20
19.	— Action du chlore	21
20.	— Action du brome	22
21.	— Action de l'hydrogène	22
22.	— Action du phosphore	22
23.	— Action du fer	23
24.	— Action de l'eau; solubilité	24
25 et 26.	— Tables de solubilité, par Maumené	27 et 28

Numéros des paragraphes. Pages.
27. — Action chimique; inversion à froid..... 28
28. — Influence de la lumière..... 30
29. — Influence de la chaleur..... 30
30. — Composition du sucre inverti..... 32
34. — Inversion des sirops pharmaceutiques..... 34
35. — Action de l'eau à haute température..... 35
36. — Inversion empêchée par les essences..... 35
Inversion empêchée par les sels..... 36
37. — Phosphorescence dans l'eau..... 36
38. — Action des acides anhydres..... 36
39. — Action de l'acide phosphorique..... 36
40. — Action de l'acide acétique..... 37
41. — Action de l'acide arsénieux..... 38
42. — Action de l'acide arsénique..... 38
43. — Action des acides hydratés; acide carbonique..... 39
44. — Action de l'acide chlorhydrique..... 39
45. — Action de l'acide sulfurique..... 41
46. — Action de l'acide azotique..... 44
47. — Action des acides azotique et sulfurique mêlés..... 44
48. — Action de l'acide tartrique..... 45
49. — Action de l'acide oxalique..... 46
50. — Action des acides en général..... 46
51. — Applications..... 46
52. — Action des corps oxydants; bioxyde de manganèse et acide sulfurique..... 47
53. — Action du permanganate de potasse..... 47
54. — Acides hexépique et triéjique (Maumené)..... 48
55. — Action du bichromate de potasse..... 50
56. — Action des alcalis. — Sels. — Action de la soude..... 50
57. — Action de la chaux anhydre, CaO; explication..... 51 et 52
58. — Action de la baryte anhydre..... 53
59. — Action des alcalis dans l'eau..... 54
60. — Sucrate de potasse..... 55
61. — Sucrate de soude..... 56
62. — Sucrate de chaux..... 57
62. — Leur formation dans la Théorie de Maumené..... 60
63. — Leur solubilité..... 62
64. — Leur action avec l'acide carbonique..... 63
65. — Hydro-sucro-carbonate de chaux dans la Théorie de Maumené.. 65
66. — Altération avec les années..... 67
67. — Ils dissolvent le carbonate de chaux..... 67
68. — Ils dissolvent le phosphate..... 67
69. — Emploi comme alcali..... 67
70. — Les sucrates alcalins dissolvent les oxydes métalliques..... 68

Numéros des paragraphes. Pages.
71. — Sucrate d'ammoniaque 68
72. — Sucrate de baryte 68
73. — Sucrate de strontiane 69
74. — Sucrate de magnésie 69
75. — Sucrate de peroxyde de fer 70
76. — Non existence des sucrates de magnésie et d'antimoine 70
77. — Sucrates de plomb 70
78. — Leur formation. — Théorie de Maumené 72
79. — Absorption totale du sucre 73
80. — Le sucre est un contre-poison des solutions plombiques 73
81. — Réduction des oxydes de mercure 73
82. — Action des chlorures; chlorure de sodium, son sucrate 73
83. — Chlorure de potassium; non existence du sucrate 76
85. — Chlorhydrate d'ammoniaque 78
86. — Chlorure de mercure 78
87. — Chlorure de phosphore 79
88. — Action des bromures; bromure de sodium 79
89. — Action des iodures; iodure de sodium 79
90. — Iodure de potassium; pas de sucrate 81
91. — Iodhydrate d'ammoniaque; pas de sucrate 81
92. — Action des composés binaires; chlorures de calcium, baryum, strontium, magnésium, ammoniaque, cuivre 81
93. — Bichlorure d'étain 82
94. — Bichlorure de mercure et protochlorure 84
95. — Bichlorure de carbone 84
96. — Action des sels; sulfate de cuivre 85
97. — Influence sur la cristallisation 85
98. — Chlorate de potasse; poudre blanche 87
99. — Azotate d'argent 87
100. — Azotate de cuivre 89
101. — Autres sels de cuivre 89
102. — Azotate de soude 91
103. — Azotates de potasse, soude, chaux, magnésie, dans l'eau 91
104. — Azotate d'ammoniaque 91
105. — Sels de mercure 92
106. — Trichlorure d'or 92
107. — Sulfate de chaux 92
108. — Matières organiques 93
109. — Solubilité dans les mélanges d'eau et d'alcool 93
110. — Fermentation alcoolique 94
111. — Existence dans les végétaux 94
112. — Identité du sucre de canne et des autres végétaux 99
113. — Origine du sucre dans les végétaux 101
114. — Composition du sucre 101

Numéros des paragraphes. Pages.
115. — Formules rationnelles..... 104
117. — Structure moléculaire, d'après Gaudin..... 104
118. — Essais de synthèse du sucre..... 107
119. — Préparation d'un isomère..... 109
121. — Usages du sucre..... 111
124. — Chaleurs spécifiques des solutions aqueuses..... 115
Densités et volumes moléculaires des mêmes..... 116

CHAPITRE III

SUCRE INVERTI

125. — Sucre inverti; maximum d'inversion..... 118
135. — Résumé des faits relatifs à sa nature..... 131
137. — Contraction produite par l'inversion..... 134
138. — Dégagement de chaleur pendant l'inversion..... 135
139. — Oxydation du sucre inverti dans l'air..... 135
140. — Préparation du sucre inverti..... 135
142. — Glucose..... 137
143. — Action sur la lumière polarisée..... 137
144. — Action de la chaleur..... 138
145. — Action de l'oxygène..... 138
146. — Action de l'hydrogène *liquide* (naissant)..... 138
147. — Action du chlore..... 138
148. — Action de l'eau pure..... 139
149. — Action des alcalis..... 139
150. — Acide hexadéhique (glucique)..... 140
151. — Acide hexadélique (mélassique)..... 141
152. — Action des acides concentrés..... 142
153. — Action de l'acide azotique..... 145
154. — Action de l'acide sulfurique..... 145
155. — Action des acides étendus..... 146
156. — Combinaison avec le chlorure de sodium..... 147
157. — Sa déversion..... 148
158. — Sa composition..... 149
160. — Deuxième composé..... 150
161. — Action de l'iodure de sodium..... 150
162. — Action du perchlorure de phosphore..... 150
163. — Action des sels de cuivre; solubilité dans l'alcool..... 151
164. — Préparation du glucose..... 151
165. — Préparation des glucoses du commerce : 1° par l'acide sulfurique..... 153
167. — 2° par la diastase..... 154

Numéros des paragraphes. Pages.
168. — Glucose en grains..... 155
169. — Composition..... 155
170. — Essais de synthèse du glucose..... 157
171. — Historique du glucose..... 158
172. — Glucogène de Cl. Bernard..... 161
173. — Production par dédoublement des matières organiques..... 162
174. — Pouvoir sucrant..... 163
175 — Miel. — Appendice au sucre inverti..... 164
176. — Autres matières sucrées; inuline..... 169
177. — Mélézitose..... 171
178. — Lévuline..... 172
179. — Lactose et galactose..... 172
Combinaison avec le chlorure de sodium..... 175
180. — Sorbose (sorbine)..... 177
181. — Mycose..... 179
182. — Tréhalose..... 179
183. — Mélitose..... 180
184. — Sucre du règne animal (inose); inosite..... 181
185. — Glucose insipide..... 183
186. — Dambose..... 183
187. — Mannite..... 184
188. — Dulcite..... 185
189. — Bornéite (heptalite)..... 187
190. — Hexajose (sucre de gland)..... 187
191. — Dambonite..... 188
193. — Matézite..... 189
194. — Sucres neutres..... 189
194. — Espèce isolée du miel..... 190
195. — Synthèse des sucres..... 191

CHAPITRE IV

FERMENTATION DES SUCRES

196. — Fermentation en général..... 193
197. — Fermentation alcoolique..... 193
198. — Le sucre produit l'alcool et l'acide carbonique..... 194
199. — La transformation est encore un mystère..... 194
200. — Il faut deux substances contenues dans les végétaux..... 194
201. — Comment ces deux substances agissent..... 195
202. — Levûre au microscope..... 196
205. — Levûre du vin de Champagne..... 198
206. — Analyse de la levûre, chimique et physique..... 198

Numéros des paragraphes. Pages.
213. — Action de la levûre sur le sucre 205
214. — Le sucre n'est pas changé tout entier en alcool et acide carbonique 206
216. — 4 centièmes environ donnent d'autres produits 207
217. — Une partie considérable peut même échapper à la fermentation.. 207
218. — La levûre ne doit pas être en excès 209
220. — Utilité de l'air pour la fermentation 210
221. — Expérience de Gay-Lussac 210
222. — L'air soumis au rouge n'agit plus 211
225. — Influence de la pression pour empêcher la fermentation 212
L'ozone même n'agit pas 214
226. — L'oxygène en dissolution est absorbé par la levûre 214
227. — Le ferment prend-il une partie du sucre ? 215
228. — Influence de la température sur la fermentation 216
232. — A zéro plus de fermentation 218
235. — Influence des corps étrangers 219
239. — Le ferment considéré comme animalcule 224
240. — Le ferment considéré comme un végétal 226
241. — Le ferment considéré comme cause de mouvement 227
242. — Le ferment considéré comme agent de la *force catalytique* 229
243. — Chaque fermentation a un ferment spécial 230
245. — Observation de Vauquelin contraire à cette hypothèse 232
246. — Théorie nouvelle par Maumené et Lhermite 233
253. — Fermentation sans ferments. Explication par cette Théorie 240
262. — Explication des ferments solubles 241
263. — Influence de la forme 252
264. — Autres fermentations. Fermentation visqueuse 253
267. — Acides produits par la fermentation 255
269. — Production de l'hydrogène 256
271. — Alcools nombreux dans les fermentations 257
273. — La cause la plus générale, c'est l'inégalité des équivalents 259
274. — L'espèce des ferments solides n'a pas d'influence 262
279. — Alcool ordinaire ou diénique 268
280. — Ses propriétés physiques 269
284. — Ses propriétés chimiques 272
297. — Des éthers 283
308. — Préparation de l'alcool 289
310. — Autres alcools 290
313. — Huiles essentielles 292

CHAPITRE V

ANALYSES

Analyses des matières sucrées.

Numéros des paragraphes. Pages.

315. — Polarisation : 1° par réflexion, 2° par réfraction. 294
318. — Déviation du plan de polarisation par les cristaux. 298
323. — Pouvoir rotatoire. 301
326. — Variation de ce pouvoir avec la température. 303
327. — Influence des alcalis. 303
332. — Pouvoirs du sucre et du quartz. 306
333. — Maximum d'inversion. 308
335. — Influence de la température. 310
337. — Saccharimètre à couleurs : Soleil, Dubosq. 311
Plaque à deux rotations. 313
Compensateur. 314
340. — Reproducteur de la teinte sensible. 317
343. — Saccharimètre à pénombres : Jellett, Cornu, Duboscq. 319
346. — Saccharimètre à pénombres de Laurent. 326
347. — Moyen d'obtenir un point lumineux fixe, par Maumené. 328
351. — Emploi des saccharimètres; préparation des liqueurs sucrées... 333
354. — Décoloration : 1° par l'acétate basique de plomb. 335
355. — Moyen de corriger les erreurs, par Maumené. 337
356. — 2° Décoloration par le noir animal. 339
357. — 3° Décoloration par la colle de poisson. 341
358. — Préparation des jus végétaux; betteraves. 343
359. — Préparation des cannes. 344
361. — Tableau des richesses en sucre, d'après le saccharimètre. 345
362. — Observation des couleurs dans le saccharimètre Soleil. 345
363. — Marche à suivre pour l'inversion. 347
Table de Clerget (réduite). 352
Résultats des analyses de Clerget; tableaux. 354
369. — Déversion découverte par Dubrunfaut. 359
370. — Explication de ce phénomène, par Maumené. 360
374. — Historique de la saccharimétrie optique. 360
375. — Saccharimétrie chimique. 362
376. — Détermination des sucres par le *caramélin* (Maumené). 362
379. — 2° Détermination par l'alcool (Payen, Dumas, Günning). . 366 à 370
383. — Méthode belge, dite des différences. 370
384. — 3° Détermination par la liqueur de tartrate cuivre et potasse. .. 371
385. — Véritable rôle de cette liqueur, par Maumené. 373
390. — Formule de la liqueur, par Maumené. 378

Numéros des paragraphes. Pages.
391. — Titrage de la liqueur..... 379
392. — Décomposition spontanée des liqueurs d'autres formules..... 380
397. — 4° Dosage du sucre par extraction directe..... 383
398. — 5° Dosage par la fermentation..... 385
399. — Prétendue fermentation élective..... 385
400. — 6° Dosage par la chaux prise en dissolution..... 385
401. — Dosage d'un mélange, sucre et glucose..... 388
404. — Dosage du glucose seul..... 389 à 393
420. — Erreur de confondre le glucose et le sucre inverti..... 395
421. — Détermination de l'eau dans une betterave, une canne, etc..... 396
422. — Usage de l'acide sulfurique dans le vide à froid..... 398
424. — Usage de la chaux, mêmes conditions..... 399
Usage du *trapp porphyriforme* indiqué par Leslie..... 399
425. — Détermination par la sonorité..... 400
426. — Influence de l'humidité sur la valeur des sucres (Pereyra et Riffard)..... 400
427. — Détermination du poids des sels..... 403
428. — Calcination à l'air..... 404
429. — Calcination dans l'oxygène..... 405
430. — Calcination après addition d'acide sulfurique..... 406
431. — Calcination après inversion préalable (Maumené)..... 406
432. — Avantages de la méthode..... 407
434. — Coefficient de pureté..... 409
435. — Mesure du *non-sucre* par la densité et le saccharimètre..... 410
436. — Détermination du sucre par la densité des liquides..... 411
438. — Sucromètre Maumené..... 412
439. — Gazhydromètre Maumené ; appareil propre à toutes les analyses d'une fabrique..... 413
441. — Analyse d'une pierre à chaux..... 415
445. — Analyse des autres carbonates; tableaux des dégagements de gaz carbonique..... 420
446. — Analyse d'une chaux..... 421
449. — Analyse d'une houille..... 425
450. — Analyse des jus chaulés..... 427
451. — Analyse des écumes, dépôts de carbonatation, etc..... 428
452. — Analyse du noir animal; quantité de phosphate..... 429
454. — Analyse des acides..... 430
455. — Analyse du gaz des fours à chaux..... 431
458. — Applications spéciales du Gazhydromètre..... 435
459. — Le Gazhydromètre peut être employé dans presque toutes les analyses..... 436
462. — Analyse du gaz des foyers de générateurs..... 440
464. — Hydrotimétrie modifiée par Maumené..... 440
467. — Analyse des eaux pour les chaudières à vapeur..... 444

Numéros des paragraphes. Pages.
471. — Dosage des matières organiques par l'acétate de plomb..... 447
472. — Dosage des matières azotées..... 448
473. — Dosage des azotates..... 448
474. — Procédé de Boussingault..... 450
477. — Erreur dans les analyses d'argent..... 453
478. — Recherche du fer dans le sucre..... 455
479. — Mesure de la puissance décolorante des noirs; colorimètre Duboscq..... 455
482. — Mesure indirecte (Corenwinder)..... 458
484. — Colorimètre Salleron..... 459
485. — Analyse des tannins; extracteur de Maumené..... 462
490. — Dosage par absorption dans une peau..... 467
491. — Osmose; expériences de Dutrochet et Graham..... 468
496. — Osmomètre de Maumené..... 472
497. — Expériences..... 476 à 480
499. — Influence de la température..... 481
500. — Instruments nécessaires pour de nombreuses analyses; burettes; burette Maumené..... 481
501. — Recherche des autres sucres dans un sucre brut; sucre inverti.. 484
502. — Recherche du glucose..... 485
503. — Recherche du lactose..... 485
504. — Formation de l'acide hexabépique (mucique)..... 486
507. — Utilité du sucre comme réactif..... 488

Analyses relatives à l'alcool.

508. — Recherche de l'alcool dans les liquides..... 489
509. — Mesure de l'alcool : 1° par distillation; 2° par le degré d'ébullition..... 490
510. — Distillation; méthode Maumené..... 490
511. — Alcoomètre de Gay-Lussac..... 492
512. — Table de la force réelle des liquides spiritueux..... 493
513. — Règle pour l'emploi de cette table..... 501
514. — Moyen de reconnaître l'identité d'un spiritueux à deux températures différentes..... 502
515. — Table de la richesse en alcool à + 15°..... 503
516. — Tableaux de la régie..... 509
517. — Évaluation de l'alcool en Angleterre..... 514
518. — Évaluation de l'alcool en Hollande..... 517
519. — Résultats généraux; composition des spiritueux..... 519
Identité de l'alcool des diverses sources..... 520
520. — Soins dans le choix des instruments..... 520
521. — Remplacement de l'alcoomètre par la mesure de densité..... 521
Table des densités par centième d'alcool..... 522

Numéros des paragraphes. Pages.
523. — Évaluation de l'alcool en poids; alcoomètre Lejeune..... 524
524. — Tableau de la composition, en volume et en poids, des liquides hydro-alcooliques, par centièmes d'alcool, et de la contraction réelle, par Maumené..... 525
525. — Mouillage des spiritueux; contraction changée en dilatation..... 527
526. — Résumé des principales expériences servant de base à la méthode Maumené..... 528
Influence de l'acide carbonique et de l'acide diédique..... 528
527. — Influence de l'ammoniaque..... 530
528. — Influence de la viscosité..... 533
529. — Influence du dégagement des gaz..... 533
530. — Remarques sur la méthode du flacon..... 534
531. — Méthode Vidal-Malligand..... 536
532. — Méthode Conaty..... 540
533. — Méthode Tabarié..... 543
535. — Expériences relatives à cette méthode..... 546
536. — Deuxième méthode Tabarié; son identité avec la méthode Vidal-Malligand..... 547
537. — Méthode Silbermann..... 548
538. — Méthode Plucker; vaporimètre..... 549
539. — Méthode Arthur; capillarité..... 550
540. — Méthode Musculus, même base..... 550
541. — Méthode chimique; solubilité du sulfure de carbone..... 550
542. — Échelle alcoométrique de Stropé..... 550
544. — Relation des degrés de l'alcoomètre centésimal et de l'aréomètre Cartier..... 551
545. — Méthode pour construire et vérifier les degrés de l'alcoomètre.. 553
546. — Mesure des gaz contenus dans les spiritueux..... 555
Aphromètre Maumené-Jaussay..... 555
552. — Moyen de recueillir les gaz..... 562
554. — Dangers du gaz carbonique produit par la fermentation..... 565
559. — Dangers des autres gaz..... 571
560. — Analyses des salins; mesure de l'acide carbonique..... 572
562. — Avantage du Gazhydromètre; mesure très-rapide..... 574
562. — Bioxyde d'azote..... 574
564. — Mesure de l'acide sulfurique..... 574
565. — Mesure du chlore..... 575
566. — Mesure de l'acide phosphorique..... 576
567. — Mesure de l'acide silicique..... 577
568. — Mesure de l'acide azoteux..... 577
569. — Mesure de l'acide cyanhydrique..... 577
570. — Mesure de l'acide sulfhydrique..... 577
571. — Mesure de l'alumine..... 578
572. — Mesure de la potasse : 1° par le chlorure de platine..... 578

Numéros des paragraphes. Pages.

2° par l'acide perchlorique 579
3° par l'acide tartrique 580
573. — Mesure de la soude 580
574. — Mesure de la soude par transformation en chlorures 581
575. — Mesure de la soude par le sulfate de cuivre 582
576. — Interprétation des résultats 583
577. — Nécessité de connaître le poids des deux carbonates 585
Titrage alcalimétrique 585

NOTES

A. — Formes cristallines du sucre 591
B. — Sucromètre Maumené, à volumes 592
Sucromètre Maumené, à poids 593
C. — Sur les ferments solubles 596
D. — Action des sucres et des sels ammoniacaux 597
E. — Mesure du sucre par la fermentation 799
F. — Influence de la chaleur sur la densité des solutions aqueuses du sucre 601
G. — Raffinose 603
H. — Sur la constitution des sucres 605
I. — De quelques composés du sucre 611
J. — Sur le pouvoir rotatoire du sucre 613
K. — Polarimètre Hoffmann 615
L. — Rendement des sucres en alcool 618

TABLE DES MATIÈRES 521

TABLE DES AUTEURS 633

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU PREMIER VOLUME

TABLE DES AUTEURS

CITÉS DANS LE PREMIER VOLUME

A

ACHARD. — Premier fabricant de sucre..... 5
ANTHON. — Solution du glucose dans l'alcool..... 151
ARAGO. — Polarisation, saccharimètre..... 361
ARMAILHACQ (d'). — Nature des globules de levûre..... 226
ARNDSTEN. — Constance rotatoire du sucre..... 302
ARTHUR. — Méthode alcoométrique..... 550
AUGENDRE. — Poudre blanche..... 87
AVEQUIN. — Sucre dans l'orange et d'autres fruits..... 97

B

BALARD. — Alcool penténique (amylique) dans le vin..... 267
BANCROFT. — Emploi du sucre dans les cuves d'indigo..... 93
BARRESWIL. — Sucre et carbonate de chaux..... 67
— Sucre et sulfate de cuivre..... 85
— Sucre aliment..... 112
— Sucre neutre dans le sorgho..... 190
— Liqueur de tartrate de cuivre alcaliu..... 371
BARTHOLETTI. — Découverte du lactose..... 173
BAUDRIMONT. — Chloroforme et liqueur de cuivre..... 381
BAUMÉ. — Préparation de l'alcool absolu par la chaux..... 289
BAUMHAUER (Von). — Contraction de l'eau dans l'alcool..... 278
BECHAMP. — Inversion dans l'eau froide..... 29
— Inversion empêchée par les sels..... 36
— Composés nitriques de dulcite..... 186
— Sucre résistant à la fermentation..... 208
— Alcool dans la fermentation de l'oxalate d'ammoniaque..... 249

BECHAMP. — Vapeurs rouges dans la fermentation 249
— Essaye d'expliquer la déversion 359
BELLAMY. — Fermentation des fruits 262
BENCE JONES. — Glucose dans l'urine 159
BENEDIKT. — Sucrate de chaux 60
— Sucrate de magnésie 69
BERNARD (Cl.). — Sucre aliment 112
— Glucogène 161
— Glucose dans le sang 282
BERGMANN. — Acide saccharin 44
BERT (Paul). — La pression empêche les fermentations 214
BERTHELOT. — Solubilité des sucrates de chaux 63
— Découverte du tréhalose 179
— Découverte du mélitose 180
— Chaleur de combustion de l'alcool 274
BERZELIUS. — Sucrate d'ammoniaque 68
— Sucrate de plomb 70
— Analyse du sucre 102
— Théorie de la fermentation 229
BIOT. — Densité du sucre 15
— Inversion dans l'eau froide 29
— Polarisation rotatoire 301
— Influence d'un milieu même inactif 305
— Pouvoirs rotatoires du sucre et du quartz 306
— Maximum d'inversion 308
BÖCKER. — Sucre aliment 112
BODENBENDER. — Pouvoir rotatoire en présence des alcalis 304
BOIVIN. — Sucrate de chaux 29
— Hydro-sucro-carbonate 64
— Sucrate de plomb 71
BONASTRE. — Sucre dans les dattes 97
BORDE. — Purification du miel de Bretagne 165
BOUDET. — Hydrotimétrie 140
BOUCHARDAT père. — Inversion dans l'eau froide 29
— Sucre aliment 112
— Fécule en glucose par levure, etc 158
— Oxygène contre glucose diabétique 160
— Pouvoirs sucrants 163
— Sucrate de chaux 58
— Glucose insipide 183
BOUCHARDAT fils. — Lactose dans un végétal 176
— Pouvoir rotatoire dans un milieu inactif 305
BOULLAY (P). — Action de l'acide chlorhydrique 39
— Sucre et chlorure de mercure 78
BOUILLON-LAGRANGE. — Action de l'acide chlorhydrique 18

BOUILLON-LAGRANGE. — Miel et sucre de raisin..... 164
BOURDON. — Manomètre..... 559
BOUSSINGAULT. — Glucose dans la gomme..... 159
— Analyse des azotates..... 451
BOUSSINGAULT (Jos.). — Sucre résistant à la fermentation..... 208 et 265
BOUTRON. — Fermentation visqueuse..... 255
— Hydrotimétrie..... 440
BRACONNOT. — Altération du sucrate de chaux..... 67
— Cellulose transformée en glucose..... 159
— Découverte du sucre de gland..... 187
BRAUN. — Recherche du glucose par l'acide picrique..... 392
BRISSON. — Densité du sucre..... 15
BROCH. — Pouvoirs rotatoires du sucre et du quartz..... 307
BRUCKE. — Glucose dans l'urine..... 159
BRUGNATELLI. — Préparation du glucose..... 153
BRUNNER.. — Analyse du sucre..... 102
BUCHNER. — Citrates, etc., chargés de carbonates..... 249
BUFF. — Cendres de la levûre..... 205
BUIGNET. — Sucre dans la manne..... 96
— Sucre dans les fruits, même acides..... 97
— Irrégularités de l'inversion..... 124
— Dégagement de chaleur par la contraction..... 279
BURGER. — Sucre dans le maïs..... 93
BURRASI. — Glucose neutre des urines diabétiques..... 191 et 395
BUSSY. — Dégagement de la chaleur par la contraction..... 279
— Observations sur la méthode Conaty..... 541

C

CAGNARD-LATOUR. — A 100 degrés la levûre conserve ses propriétés..... 219
CAIL. — Acide carbonique..... 6
CALDERON. — Pouvoir rotatoire du sucre..... 613
CALLOUD. — Glucosates de chlorure de sodium..... 147 et 150
CANDOLLE (De). — Sucre dans les végétaux..... 101
CANTER. — Glucose et prussiate de fer dans le diabète..... 160
CARIUS. — Solubilité des gaz dans l'alcool..... 287
CARTIER. — Degrés de son aréomètre et degrés centésimaux..... 552
CAVEZZALI. — Sucre dans le miel..... 96
CHANCEL. — Contraction par l'inversion..... 134
-- Alcool triénique (propylique) dans le vin..... 267
CHAPTAL. — Principes de la fabrication..... 6
CHATIN. — Sucre dans les végétaux..... 99
CHEVALLIER. — Glucose de diabète..... 160
— Acidité du miel..... 165
— Dosage du glucose par les alcalis..... 389

CHEVREUL. — Acides concentrés dans l'alcool absolu..... 288
— Évaluation de la potasse par le chlorure de platine..... 579
CHOSSAT. — Sucre aliment..... 111
CLASEN. — Inversion dans l'eau bouillante..... 30
— Influence des sels sur la cristallisation..... 87
CLAUS. — Acide tribéjique..... 376
CLERGET. — Pouvoirs du sucre et du gaz..... 306
— Influence de la température sur l'inversion..... 310
— Colle de poisson pour les essais saccharimétriques..... 341
— Table pour l'inversion..... 352
— Analyses de matières saccharifères..... 354
— Coefficient de pureté..... 409
COLLEY. — Constitution des sucres..... 609
CONATY. — Méthode alcoométrique..... 540
COMMAILLE. — Sucre dans le melon et la pastèque..... 96
CORENWINDER. — Analyse du noir animal..... 458
CORNU. — Saccharimètre à pénombres..... 320
COUVERCHEL. — Sucre dans les végétaux..... 101
CRESPEL-DELLISSE. — Un des premiers fabricants..... 6
CROULLEBOIS. — Indice de la réfraction de l'alcool..... 271

D

DANIEL. — Sucrate de chaux..... 58
DAVID. — Glucose neutre spécial dans l'urine..... 191
DELARIVE. — Pouvoir rotatoire magnétique de l'alcool..... 271
DELESSERT (Benjamin). — Premier raffineur de sucre de betterave..... 6
DEMARÇAY. — Action du permanganate de potasse..... 47
DESCLOIZEAUX. — Forme du sucrate de chlorure de sodium..... 75
DESCOTILS. — Défécation par la chaux..... 6
DESFOSSES. — Fermentation visqueuse..... 254
DESCROIZILLES. — Explication des vapeurs rouges en fabrication..... 248
DESMAZIÈRES. — *Mycoderma cerevisiæ*..... 225
DESSAIGNES. — Sucre de gland; analyse..... 187
DEVILLE (H. Sainte-Claire). — Glucosate de NaCl..... 147
DIOSCORIDE. — Histoire du sucre..... 4
— Miel de Sardaigne..... 167
DISPAN. — Levûre dans le verjus..... 198
DOEBEREINER. — Action de MnO^2 et acide $SO^3.HO$..... 47
— Sucre artificiel..... 107
— Forme des ferments..... 252
DOMBASLE (Mathieu de). — Principes de fabrication..... 6
DRAPIEZ. — Inspirateur de la fabrication du sucre de betterave..... 6
DURIN. — Richesse par la densité..... 411
DUBOSCQ. — Saccharimètre à couleurs..... 316

DUBOSCQ. — Saccharimètre à pénombres 320
— Colorimètre..... 456
DUBRUNFAUT. — Principes de la fabrication..... 6
— Densité du sucre..... 15
— Glucose et lumière polarisée..... 137
— Vapeurs rouges dans la fermentation..... 249
— Nature de la diastase..... 264
— Les alcalis diminuent le pouvoir rotatoire..... 303
— Pouvoirs du sucre et du quartz..... 306
— Rejette l'inversion comme une source d'erreurs..... 353
— Fermentation élective..... 385
— Richesse évaluée par la densité..... 411
DUCLAUX. — Capillarité de l'alcool..... 269
DUFRÉNOY. — Angles du carbonate de chaux hydraté..... 67
DUMAS. — Analyse du sucre..... 102
— Analyse de la levûre..... 199
— Corps étrangers dans la fermentation..... 222
— Alcool de bois..... 266
— Analyse des sucres par l'alcool..... 368
DUPRÉ. — Chaleur latente de la vapeur d'alcool..... 271
— Maximum de densité des liquides hydro-alcooliques..... 280
DUREAU. — Tableau de la fabrication..... 7
DUSCH. — L'air tamisé ne produit plus la fermentation..... 211
DUTROCHET. — Osmose..... 235 et 468
DUTRONE. — Sucre dans les végétaux 101

E

EGGER. — Étymologies grecques inexactes (en note)..... 209
EICHLER. — Composés hypoazotiques de dulcite..... 186

F

FAVRE. — Chaleur latente de la vapeur d'alcool..... 271
— Chaleur de combustion de l'alcool..... 274
FELTZ. — Le sucre réduit la liqueur de tartrate de cuivre..... 381
FEHLING. — Liqueur de tartrate de cuivre alcalin pour l'analyse..... 371
FENSKY. — Sucre neutre..... 33 et 42
FESSEN-MAYER. — Éther dans les vins (en note) 283
FLEURY. — Sucrate de chaux..... 58
FLOURENS (G.). — Variation de densité des solutions sucrées par la chaleur, note F..... 601
FONTENELLE (Julia). — Corps étrangers dans la fermentation..... 219
FOUCHARD. — Glucose en grains..... 155

FOURCROY. — Fermentation acide..... 256
FRANGIN. — Dosage du glucose par bismuthite de soude..... 291
FREMY. — Action de la chaux anhydre sur le sucre..... 51
— Fermentation visqueuse..... 255
— Formes très-diverses du ferment alcoolique..... 263
— Ferments solubles..... 596

G

GALIEN. — Histoire du sucre..... 4
GAUTIER (A.). — Formation d'un isomère du sucre..... 109
GAUDIN. — Structure moléculaire des sucres..... 106
GAY-LUSSAC. — Hydrate de chaux..... 65
— Analyse du sucre..... 101
— Oxygène nécessaire à la fermentation..... 210
— Densité de la vapeur d'alcool..... 274
— Préparation de l'alcool absolu par la chaux..... 289
— Alcoomètre..... 493
— Table de la force réelle des spiritueux..... 494
— Table de la richesse en alcool à + 15 degrés..... 504
GÉLIS. — Action de la chaleur sur le sucre..... 8
GERLACH. — Densité du sucre..... 15
GILL (H.). — Sucrate de chlorure de sodium..... 74
— Non existence du sucrate de chlorure de potassium..... 76
— Non existence du sucrate de chlorhydrate d'ammoniaque..... 78
— Sucrate de bromure de sodium..... 79
— Sucrate de bromure de potassium..... 79
— Sucrate d'iodure de sodium..... 79
— Sucrate d'iodhydrate d'ammoniaque (n'existe pas)..... 81
GIRARD (A.). — Découverte du dambose..... 183
— Découverte de la dambonite..... 188
— Découverte de la matézite..... 189
— Pouvoirs rotatoires du sucre et du quartz..... 307
— Sucre neutre dans les sucres bruts..... 396
GIRARDIN. — Stabilité des sels dans les liquides hydro-alcooliques..... 288
GLADSTONE. — Action du fer et de l'eau..... 23
GRAHAM. — Préparation de l'alcool absolu par la chaux..... 289
— Contraction par l'inversion..... 134
— Capillarité de l'alcool..... 269
— Combinaison des sels avec l'alcool..... 288
— Osmose..... 470
GREGORY. — Action du permanganate de potasse..... 47
GREVILLE. — Sucrate de chaux employé comme alcali..... 67
GRŒNING. — Composition des vapeurs hydro-alcooliques..... 282
GROOTE (De). — Action de l'acide sulfurique..... 42

GROUVEN. — Fécule en glucose par levûre..... 159
GUÉRIN-VARRY. — Diastase et amidon..... 155
— Composition du glucose..... 155
GUIBOURT. — Sels de chaux dans les miels..... 394
GUILBERT. — Analyse du miel..... 165
GUNNING. — Analyses des sucres par l'alcool..... 369
GUYTON DE MORVEAU. — Le sucre devient sucre de raisin pour fermenter. 266

H

HANKEL. — Forme cristalline du sucre (en note)..... 14
HASSENFRATZ. — Densité du sucre..... 14
HELMHOLTZ. — L'oxygène chauffé au rouge ne produit plus la fermentation..... 211
HENRY. — Purification du miel..... 165
HESNE. — Leucine dans la levûre..... 204
HLASIWETZ. — Constitution des sucres..... 609
HOFMANN. — Polarimètre..... 615
HOPPE-SEYLER. — Glucose et lumière polarisée..... 136
HUIZINGA. — Glucose dans l'urine..... 159

I

ICERY. — Irrégularités de l'inversion..... 124

J

JACKSON. — Sucre dans le sorgho..... 95
JELLETT. — Saccharimètre à pénombres..... 320
JODIN. — Pouvoir rotatoire en présence de la chaux..... 304
— Pouvoir rotatoire en présence du sucre inverti..... 305
— Pouvoir rotatoire en présence de l'alcool..... 305
JOULE et PLAYFAIR. — Densité du sucre..... 15
JUBA. — Histoire du sucre..... 4

K

KANE. — Inversion..... 33
KIRCHOFF. — Gomme en glucose par l'acide sulfurique..... 158
KOPP (H.). — Forme cristalline du sucre (en note)..... 14
— Densité..... 15
— Chaleur spécifique..... 116
KRANT. — Miel formé de glucose seul..... 169

KRANTZ. — Sucrate de cuivre et potasse..... 383
KUHLMANN. — Principes de la fabrication..... 6

L

LABORDE. — Sucre neutre dans les sucres bruts..... 396
LAMARCK. — Sucre dans les végétaux..... 101
LANGLOIS. — Sucre dans le tilleul et dans le noyer..... 95
LASSAIGNE. — Miel vénéneux..... 167
— Sucrates de cuivre alcalins..... 283
LATOUR. — Sucrate de chaux en médecine..... 114
LAURENT (A.). — Découverte de la dulcite..... 186
LAURENT. — Deuxième saccharimètre à pénombres..... 326
LAVOISIER. — Formule de la fermentation alcoolique..... 194
— Azote dans la levûre..... 198
— Le sucre disparait en entier dans la fermentation..... 207
LEBEL. — Considérations sur le sucre inverti..... 305
LEBLANC. — Acide métacétonique..... 242
LECHARTIER. — Fermentation des fruits..... 262
LEJEUNE. — Alcoomètre à poids..... 000
LEPLAY. — Sucre dans le sorgho..... 95
LETELLIER. — Sucre aliment..... 112
LEUCHS. — Préparation du glucose..... 154
LEWY. — Sels et alcool..... 288
LIEBIG. — Action du permanganate de potasse..... 47
— Sucrate de baryte..... 69
— Analyse du sucre..... 102
— Théorie de la fermentation..... 227
LŒW. — Inversion à haute température..... 35
LOISEAU. — Sucrate de chaux..... 59
— Sucrate de plomb..... 71
— Raffinose..... 603
LUCAIN. — Histoire du sucre..... 4
LUNA (R.). — Sucre dans le souchet..... 97
LUTON. — Dosage du glucose par le bichromate de potasse..... 392
LUYNES (De). — Pouvoirs rotatoires du sucre et du quartz..... 307

M

MAGNES-LAHENS. — Glucose dans l'opium..... 159
MALAGUTI. — Action de l'oxygène..... 20
— Action de l'acide sulfurique..... 42
— Action des alcalis et de l'air..... 57
— Action de l'azotate d'argent acide..... 89

MALAGUTI. — Acide métacétonique..... 262
MALUS. — Découverte de la polarisation..... 295
MALY. — Dosage du glucose..... 391
MARCET. — Analyse de la levûre..... 199
MARGRAFF. — Découvre expérimentalement le sucre de betterave..... 5
MARIGNAC (De). — Densité du sucre..... 15
— Chaleurs spécifiques des solutions aqueuses..... 115
MARSHALL. — Influence des sels sur la cristallisation..... 55
MAUMENÉ. — Conservation des jus par la chaux..... 6
— Théorie générale de l'action chimique..... 8
— Densité du sucre..... 15
— Densité du carbone (en note..... 16
— Action de la chaleur sur le sucre..... 17
— Acide hexénique dans l'action du fer..... 24
— Solubilité dans l'eau; tables..... 27 et 28
— Inversion dans l'eau froide..... 29
— Innocuité des moisissures..... 30
— Inversion dans l'eau bouillante (en note)..... 31
— Sucre inverti..... 32
— Inversion des sirops pharmaceutiques..... 33
— Action des acides anhydres; Théorie..... 37
— Action de l'acide chlorhydrique; Théorie..... 39
— Action de l'acide sulfurique; Théorie..... 41
— Action du permanganate de potasse; découverte des acides hexépique, triéjique..... 48
— Action de la chaux; Théorie et expérience..... 52
— Action de la baryte; calcination du sucrate..... 53
— Sucrate de potasse et de soude; Théorie..... 55
— Sucrate de chaux..... 60
— Sucro-carbonate de chaux; Théorie..... 65
— Sucrate de magnésie..... 69
— Sucrate de plomb; Théorie..... 72
— Découverte du sucrate de chlorure de sodium..... 73
— Sucrate de chlorure de potassium..... 77
— Découverte du sucrate de chlorure de sodium et chlorure de mercure. 79
— Sucrate d'iodure de sodium..... 80
— Sucrate d'iodure de potassium..... 81
— Action du chlorure de cuivre..... 82
— Découverte du caramélin..... 83
— Action du bichlorure de carbone..... 85
— Action de l'azotate d'argent; sucre neutre..... 88
— Action des sels de cuivre..... 89
— Action des azotates alcalins..... 91
— Action des sels de mercure et d'or..... 92
— Formule rationnelle du sucre..... 104
— Synthèse du glucose par les effluves électriques; Théorie..... 108

MAUMENÉ. — Découverte de la *trempe* des liquides..... 109
— Remarque sur l'hypothèse des substitutions..... 110
— Pouvoir sucrant du sucre..... 113
— Abandon des degrés Baumé pour les densimétriques..... 114
— Expériences sur le sucre inverti..... 119 à 134
— Préparation du sucre inverti; type..... 135
— Glucosate de chaux; analyse..... 139
— Acide hexépique dans l'hexadéfique de Péligot..... 142
— Action de l'acide tartrique; Théorie..... 143
— Deuxième acide sulfoglucique indiqué par la Théorie..... 145
— Découverte des différentes déversions présentées par deux modifications du même cristal..... 148
— Isomérie du sucrate et du glucosate de NaCl..... 149
— Glucosate d'iodure de sodium..... 150
— Préparation du glucose..... 151
— Synthèse du glucose; erreur indiquée par la Théorie..... 157
— Lactosate de chlorure de sodium..... 175
— Formation d'acide hexénique par sorbose..... 178
— Calcination de la mannite..... 185
— Glucose neutre du miel..... 190
— Levûre du vin de Champagne au microscope..... 198
— Sucre résistant à la fermentation..... 207
— Action de l'oxygène sur la levûre..... 212
— Découverte de la cessation d'action par la pression..... 212
— Action de la chaleur sur la levûre..... 217
— Objections à la théorie des ferments..... 232
— Théorie nouvelle de la fermentation..... 233
— Fermentation sans ferments..... 240
— Formation des alcools dans la fermentation..... 258
— Équation de la dilatation de l'alcool entre 0° et + 35°..... 270
— Décomposition de l'alcool par la chaleur; Théorie..... 272
— Action de l'acide azotique sur l'alcool..... 275
— Contraction de l'alcool avec l'eau..... 278
— Cause du mauvais goût des alcools..... 282
— Régénération des alcools; Théorie..... 291
— Propose 16gr.15 pour les essais saccharimétriques..... 308
— Maximum d'inversion, 42° au lieu de 38°..... 309
— Nomme les nouveaux saccharimètres *à pénombres*..... 319
— Moyen d'obtenir une flamme monochromatique fixe..... 328
— Erreur dans l'emploi de l'acétate basique de plomb..... 336
— Moyen de la corriger..... 337
— Tableau des richesses d'après le degré saccharimétrique..... 345
— Donne le nom de *déversion* à la diminution du pouvoir rotatoire.. 359
— Explication de ce phénomène par sa Théorie..... 360
— Évaluation du sucre par le *caramélin* dont il a fait la découverte. 362
— Action de la liqueur de tartrate de cuivre alcalin; Théorie..... 373

MAUMENÉ. — Titrage de cette liqueur..... 379
— Modification du procédé Péligot pour le dosage du sucre..... 383
— Dosage par fermentation au moyen du Gazhydromètre et analyses. 385
— Expériences sur la prétendue fermentation élective..... 386
— Dosage du sucre par la chaux dissoute..... 386
— Dosage du glucose par le bichlorure de mercure..... 391
— Sucre neutre optiquement et chimiquement dans les sucres bruts.. 396
— Eau contenue dans les betteraves..... 397
— Oxygène pour obtenir les cendres..... 405
— Inversion préalable à cette combustion..... 406
— Sucromètre (densimètre)..... 412
— Gazhydromètre..... 413 à 440
— Hydrotimétrie; procédé modifié..... 440
— Analyse des eaux pour les chaudières à vapeur..... 444
— Cause d'erreur dans l'analyse des chlorures par l'argent..... 453
— Extracteur pour le tannin, etc..... 463
— Osmomètre; expériences..... 472 à 481
— Burette Maumené..... 481
— Dosage de l'alcool..... 491
— Table de conversion pour l'alcoomètre hollandais..... 518
— Résultats généraux; composition des spiritueux..... 519
— Emploi de la méthode du flacon au lieu de l'alcoomètre..... 521
— Table des densités..... 522
— Calcul de la contraction des liquides hydroalcooliques..... 525
— Expériences principales qui ont servi de base à sa méthode..... 528
— Influence de l'acide carbonique et de l'acide diédique (acétique)... 528
— Influence de l'ammoniaque..... 530
— Influence du dégagement des gaz..... 533
— Richesse du suint en potasse (en note)..... 533
— Expériences sur la densité pour l'évaluation alcoométrique..... 545
— Construction et vérification des alcoomètres..... 554
— Détermination de l'acide carbonique des spiritueux..... 555
— Aphromètre..... 558
— Détermination des autres gaz..... 562
— Explication des dangers du gaz carbonique..... 565
— Détermination de la soude dans la potasse par les chlorures..... 681
— Détermination de la soude par le sulfate de cuivre..... 582
— Détermination par l'évaluation des deux carbonates..... 585
— Formes cristallines du sucre, note A..... 591
— Sucromètre à volumes, note B..... 593
— Sucromètre à poids, note B..... 594
— Sur les ferments solubles, note C..... 596
— Mesure du sucre par fermentation, note E..... 600
— Sur la constitution des sucres, note H..... 606
— Tableau du rendement des sucres en alcool, note L..... 619
MEHAY. — Acétate de soude et azotate de soude..... 246

MIALHE. — Sucre aliment..... 112
MILLER. — Forme du sucrate d'iodure de sodium..... 79
MILNE EDWARDS. — A 0° toute fermentation cesse..... 218
MIRBEL. — Sucre dans les végétaux..... 101
MITSCHERLICH. — Action de l'acide sulfurique..... 42
— Sucrate de chlorure de sodium..... 74
— Glucose en cristaux..... 137
— Analyse du glucose..... 157
— Découverte du mycose..... 179
— Levûre au microscope..... 196
— Analyse de la levûre..... 199
MOHR. — Usage de la liqueur de tartrate de cuivre..... 382
MOROZZO (De). — Hydrogène développé par la fermentation..... 256
MULDER. — Action de l'acide sulfurique et de l'air..... 43
— Analyse de la levûre..... 199
MULLER. — Leucine dans la levûre..... 204
MUSCULUS. — Glucose et dextrine..... 153 et 394
— Méthode alcoométrique..... 550

N

NAPOLÉON Ier. — Père de l'industrie du sucre de betterave..... 6 et 7
NICHOL. — Prisme biréfringent des saccharimètres..... 311
NICKLÈS. — Action du bichlorure de carbone..... 84 et 388
— Fermentation du tartre..... 241
NŒLLNER. — Fermentation du tartre..... 240

O

OLIVIER DE SERRES. — Auteur de la découverte du sucre de betterave... 5
OUDEMANS. — Pouvoir rotatoire dans un milieu inactif..... 305

P

PAGE. — Maximum de densité des liquides hydro-alcooliques..... 280
PALLAS. — Sucre dans le maïs..... 95
PARMENTIER. — Pouvoirs sucrants..... 163
— Étude du miel..... 164
PATTERSON. — Observations sur la liqueur de tartrate de cuivre..... 380
PAYEN. — Emploi du noir animal..... 6
— Sucre inverti dans la betterave. — Sucre dans le coco et le cactus. 95
— Analyse de la levûre..... 202
— Analyse des sucres par l'alcool..... 366
PÉLIGOT. — Sucrate de chaux..... 58
— Solubilité des sucrates de chaux..... 62
— Sucrate de baryte..... 68
— Sucrate de plomb..... 71
— Analyse du sucre..... 102

PÉLIGOT.—Acide hexadéhique (glucique).—Acide hexadéfique (mélassique). 141
— Acide sulfhexadéhique (sulfoglucique)..... 142 et 145
— Dosage du sucre par extraction directe..... 383
— Dosage par la chaux..... 388
— Coefficient de pureté..... 409
PELLETIER. — Analyse du sucre..... 102
PELOUZE. — Action du permanganate de potasse..... 47
— Sucre inverti dans la betterave..... 95
— Découverte de la sorbose..... 177
— Acides concentrés inactifs dans l'alcool absolu..... 288
PEREYRA. — Humidité des sucres..... 400
PERSOZ. — Fécule en glucose par l'acide sulfurique..... 392
PESCHIER. — Oxyde de manganèse, d'antimoine..... 70
— Acétate de fer..... 87
PETIT. — Sucre dans les végétaux..... 191
— Sucre dans les feuilles des arbres fruitiers..... 96
— Sucre dans les raisins..... 101
PETTENKOFER. — La bile comme réactif du glucose..... 392
PIERRE (Isidore). — Alcools de fermentation..... 257
PILLITZ. — Glucose dans les céréales..... 159
PLINE L'ANCIEN. — Histoire du sucre (en note)..... 2
— Miel recueilli à l'aide d'acide sulfureux..... 166
PLUCKER. — Méthode alcoométrique..... 549
PLUQUET. — Découverte de l'action des acides..... 46
POGGIALE. — Richesse en lactose par le saccharimètre..... 486
POUILLET. — Chaleur des actions capillaires (en note)..... 230
— Contraction de l'alcool avec l'eau..... 278
PROUST. — Découvre le glucose..... 158
— Étude du miel..... 164
— Analyse du sucre..... 102
— Analyse du glucose..... 156
PUCHOT. — Alcools de fermentation..... 257

Q

QUEVENNE. — Levûre au microscope..... 197
— Influence de la température sur la fermentation..... 216
— Corps étrangers dans la fermentation..... 220

R

RAMMELSBERG. — Forme cristalline du sucre (en note)..... 14
RAMSAY. — Sucrate de chaux..... 58
— Sucrate de baryte..... 68
— Sucrate de strontiane. — Sucrate de magnésie..... 69
RÉAUMUR. — Découverte de la contraction de l'alcool avec l'eau..... 278
REGNAULT. — Chaleur latente de la vapeur d'alcool..... 271

REES (OWEN). — Dosage du glucose par les alcalis dans le cristal..... 389
REICHARDT. — Acide gummique, identique au triéjique..... 375
REISET. — Vapeurs rouges dans la fermentation..... 249
REYNOSO (A.). — Glucose dans le sang..... 160
— Conservation des matières organiques dans l'air comprimé..... 214
RIGAUD. — Glucose neutre par le quercitrin..... 190
ROBERTS (Dr). — Glucose reconnu par la densité..... 304
ROCHLEDER. — Pouvoir rotatoire du camphre sous l'influence d'un milieu inactif..... 305
ROGELET. — Découverte de la richesse du suint en potasse (en note)..... 533
ROLLO. — Sucrate de potasse..... 55
ROSE (V.). — Découverte de l'inuline..... 169
ROSETTI. — Maximum de densité des liquides alcooliques..... 280
ROSSIGNON. — Inversion empêchée par les essences..... 35
ROUSSEAU. — Acide carbonique..... 6
ROUSSEAU (L'abbé). — Air nécessaire à la fermentation..... 210
RUAU. — Contraction de l'eau avec l'alcool..... 278
— Tables de conversion pour l'évaluation de l'alcool en Angleterre... 514
RUDBERG. — Contraction de l'eau avec l'alcool..... 278
— Variations avec la chaleur..... 279
— Liqueur de tartrate de cuivre alcalin..... 375

S

SAINT-HILAIRE (A.). — Miel vénéneux..... 167
SAINT-PIERRE. — Gaz des fermentations..... 571
SALLERON. — Colorimètre..... 459
— Tables de conversion pour l'évaluatiou de l'alcool en Angleterre... 514
SANDRAS. — Sucre aliment..... 112
SAUSSURE (T. de). — Analyse du glucose..... 156
— Glucose dans la germination..... 159
SCHEIBLER. — Solubilité dans un liquide hydro-alcoolique..... 93
— Le sucre réduit la liqueur de tartrate de cuivre..... 381
SCHERER. — Influence de la lumière sur la betterave..... 95
— Découverte de l'inose (inosite)..... 182
SCHIFF (H.). — Dosage du glucose par le chlorure de mercure..... 391
SCHLŒSING. — Vapeurs rouges dans la fermentation..... 249
— Détermination de la potasse par l'acide perchlorique..... 579
SCHLOMBERGER. — Analyse de la levûre..... 199 et 201
SCHŒNBEIN. — Action de l'acide sulfurique mêlé d'azotique..... 44
SCHRŒDER. — L'air tamisé ne produit pas la fermentation..... 211
SCHUTZENBERGER. — Analyse de la levûre..... 203
SCHWANN. — Oxygène chauffé au rouge; fermentation..... 211
SÉNARMONT (De). — Absorption des couleurs..... 93
— Glucosate de NaCl..... 147
SÉNÈQUE.. — Histoire du sucre..... 1

SERULLAS. — Détermination de la potasse par l'acide perchlorique..... 579
SIERSH. — Régénération d'un alcool..... 291
SILBERMANN. — Méthode alcoométrique..... 548
SILIUS ITALICUS. — Origine du miel..... 166
SOLEIL. — Saccharimètre à couleurs..... 311
SOSTMANN. — Pouvoir rotatoire en présence des alcalis..... 304
SOUBEIRAN. — Inversion dans l'eau froide..... 29
— Inversion dans l'eau bouillante..... 30
— Sucrate de soude..... 56
— Sucrate de chaux..... 59
— Sucrate de baryte..... 69
— Sucrate de plomb..... 71
— Sucrate de chlorure de sodium..... 74
— Sucre inverti..... 118
— Analyse de ce sucre..... 157
— Fermentation élective (prétendue)..... 386
SOUBEIRAN (Léon). — Influence des végétaux sur le miel..... 166
SOUCLIER. — Polarimètre Hofmann..... 615
STAHL. — Théorie de la fermentation (en note)..... 229
STEIN. — Sucre dans la garance..... 99
STRABON. — Miel recueilli à l'aide d'acide sulfureux..... 166
STROPÉ. — Échelle alcoométrique..... 550

T

TABARIÉ. — Première méthode alcoométrique..... 543
— Deuxième méthode alcoométrique..... 547
— Action des sucres et des sels ammoniacaux..... 597
TAUSSIG. — Partie insoluble des cendres..... 409
TAYLOR. — Première indication d'un alcool de bois..... 366
THÉNARD (Feu). — Analyse du sucre..... 101
— Pouvoir sucrant du sucre inverti..... 163
— Origine du ferment..... 195
— Azote de la levûre..... 198
— Sucre changé en alcool; autres produits..... 207
— Action de l'oxygène sur la levûre..... 208
THÉNARD (P.). — Glucose artificiel..... 108
— Action du sucre et des sels ammoniacaux (note D)..... 597
THÉOPHRASTE. — Histoire du sucre..... 4
THOMSON. — Analyse de la levûre..... 202
TILLOY. — Vapeurs rouges en fabrication..... 248
TOLLENS. — Action de l'acide sulfurique..... 42
TRÉCUL. — Fonctions des ferments..... 232
TROMMER. — Application de la solution tartro-cuivrique..... 151 et 371
TURNBULL. — Sucrate de chaux dans le tannage..... 67
TUTHEN. — Sucre dans le miel..... 96